

105490564

DocId: 377770 24 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際公開

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/070738 A1(51) 国際特許分類: H01B 13/00, 1/06,
H01M 8/02, C08G 77/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001179

(22) 国際出願日: 2004年2月5日 (05.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-30000 2003年2月6日 (06.02.2003) JP
特願2003-122759 2003年4月25日 (25.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2丁目 4番 4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 茂樹 (NOMURA, Shigeki) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市

和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 山内 健司 (YAMAUCHI, Kenji) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市 和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 小間 聡 (KOMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市 和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 杉本 俊哉 (SUGIMOTO, Toshiya) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市 和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 長谷川 平 (HASEGAWA, Taira) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県 つくば市 和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

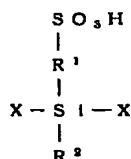
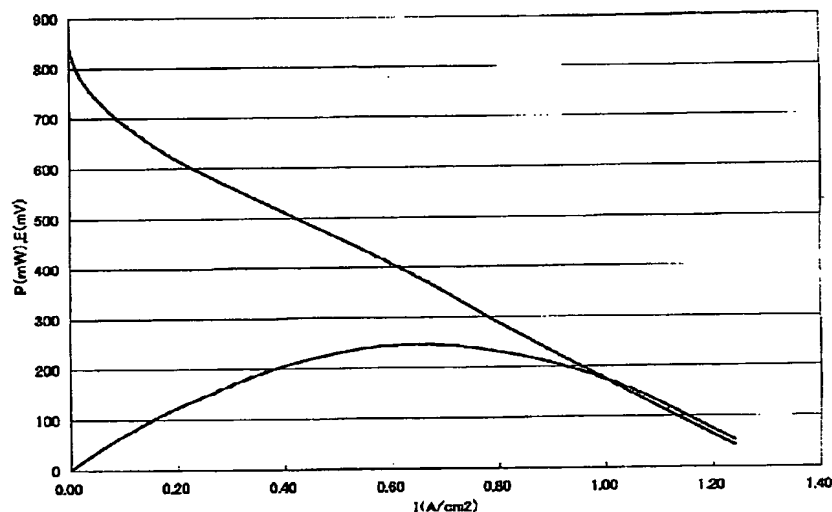
(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6012 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 2 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: PROTON CONDUCTING FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND FUEL CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池



(1)

(57) Abstract: A method for producing a proton conducting film which has a crosslinking structure with silicon-oxygen covalent bonds and has, in the film, a crosslinking structure containing a sulfonic acid group, represented by the following formula: (1), characterized in that it comprises a first step of preparing a mixture comprising a mercapto group containing oligomer (A) which contains a plurality of mercapto groups and has a reactive group capable of forming an Si-O-Si bonding through a condensation reaction, a second step of shaping said mixture into a film form, a third step of effecting the condensation reaction of the mixture in a film form in the presence of a catalyst, to form a crosslinked gel, and a forth step of converting the mercapto group in the film to a sulfonic acid group by oxidation; a proton conducting film produced by the method; and a solid polymer type fuel cell using the proton conducting film. The proton conducting film exhibits high ion conductivity, is excellent in dimensional stability at a high temperature, and is capable of functioning with stability even at a high temperature.

[続葉有]

WO 2004/070738 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

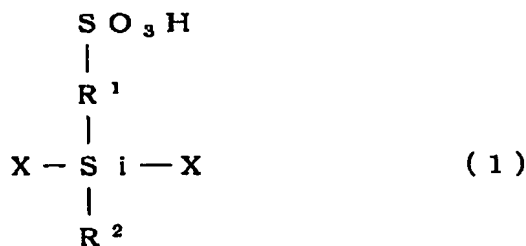
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高イオン伝導性を持ち、高温寸法安定性に優れており、しかも高温でも安定的に機能する優れたプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供する。即ち、本発明は、ケイ素－酸素共有結合による架橋構造を有し、かつ、膜中に下記の式(1)で示されるスルホン酸含有架橋構造を有したプロトン伝導性膜の製造方法において、複数のメルカプト基を有し、かつ、縮合反応により $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー(A)を含む混合物を調製する第1の工程、該混合物を膜状に成形する第2の工程、該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させて架橋ゲルを得る第3の工程、及び膜中のメルカプト基を酸化することによりスルホン酸基に変換する第4の工程、を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法、その方法で得られるプロトン伝導性膜、及びこれを用いた燃料電池である。



明 細 書

プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

<技術分野>

本発明は、プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関し、更に詳しくは、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料パリア性等に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びこれを用いることで高温動作、あるいは直接燃料（例えばメタノールなど）供給に対応しうる燃料電池に関する。

<背景技術>

近年、燃料電池は、発電効率が高かつ環境特性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。

燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子形燃料電池（以下、PEFCと略称する場合がある）は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（例えば、車両のパワースource）用、携帯用等の電源として次世代の主力とされている。

PEFCは、原理的に優れた長所を有しており、実用化に向けた開発が盛んに行われている。このPEFCでは、燃料として通常、水素を用いる。水素は、PEFCのアノード側に設置された触媒によりプロトン（水素イオン）と電子に分解される。このうち、電子は、外部に供給され、電気として使用され、PEFCのカソード側へと循環される。一方、プロトンはプロトン伝導性膜（電解質膜）に供給され、プロトン伝導性膜を通じてカソード側へと移動する。カソード側では、プロトン、循環されてきた電子、および外部から導入される酸素が触媒により結合され、水が生じる。すなわち、PEFC単体で見れば、PEFCは、水素と酸素から水を作る際に電気を取り出す非常にクリーンなエネルギー源である。

燃料電池の燃料としては水素を使うのが通常であるが、アルコール、エーテル、炭化水素類などを燃料として直接燃料電池に導入し、触媒によりこれらの燃料からプロトンと電子を取り出す、水素以外の燃料を直接用いる燃料電池も盛んに検討されつつある。この代表例として、メタノール（通常、水溶液として用いる）を燃料とする直接メタノール型燃料電池（以下、DMFCと略称する場合がある）が挙げられる。

ここで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を持つ。上記の通り、このプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。すなわち、PEFCにおいて、高い出力（すなわち高い電流密度）を得るためには、プロトン伝導を十分な量、かつ高速に行う必要がある。従って、プロトン伝導性膜の性能がPEFCの性能を決めてしまうキーマテリアルといっても過言ではない。また、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけでなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持つ。

現在、PEFCにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基を有するフッ素樹脂系膜である。このようなスルホン化フッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion（登録商標）膜（Du Pont社、米国特許第4,330,654号公報参照。）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137号公報参照。）、Aciplex（登録商標）膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665号公報参照。）、Flemion（登録商標）膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

これらフッ素樹脂系膜は、燃料電池が使用される湿潤状態下において、130℃近辺にガラス転移温度（ T_g ）を有しているといわれ、この温度近辺より、いわゆるクリープ現象が起こり、その結果、膜中のプロトン伝導構造が変化し、安定的なプロトン伝導性能が発揮できず、さらには膜が膨潤形態に変成し、長時間高温にさらされるとゼリー状となって非常に破損しやすくなり、燃料電池の故障につながる。

以上のような理由により、現在使用されている安定的に長期使用可能な最高温度は通常 80℃とされている。

燃料電池は、その原理において化学反応を用いているため、高温で作動させる方が、エネルギー効率が高くなる。すなわち、同じ出力を考えれば、高温で作動可能な装置の方が、より小型で軽量にすることができる。また、高温で作動させると、その排熱をも利用することができるため、いわゆるコージェネレーション（熱電併給）が可能となり、トータルエネルギー効率は飛躍的に向上する。従って、燃料電池の作動温度は、ある程度高い方がよいとされ、通常、100℃以上、特に120℃以上が好ましいとされている。

また、供給される水素が十分に精製されていない場合、アノード側に使用されている触媒が、燃料の不純物（例えば一酸化炭素）により活性を失う場合があり（いわゆる触媒被毒）、PEFCの寿命を左右する大きな課題となっている。この触媒被毒に関しても、高温で燃料電池を作動させることができれば回避できることが知られており、この点からも燃料電池は、より高温で作動させることが好ましいといえる。さらに、より高温での作動が可能となると、触媒自体も従来使用されている白金などの貴金属の純品を使用する必要がなく、種々金属との合金を使用することが可能となり、コストの面、あるいは資源の面からも非常に有利である。

一方、DMFC等の水素以外の燃料を直接用いる直接燃料型燃料電池では、現在、燃料から効率よくプロトンと電子を抽出する種々の検討が行われているが、十分な出力を得るためには、プロトン伝導性膜の燃料バリア性向上と、触媒が有効に働く高温での作動が技術的な課題であるとされている。

このように、PEFCは、種々の面からより高温で作動させることが好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が前述の通り80℃までであるため、作動温度も80℃までに規制されているのが現状である。

ところで、燃料電池作動中に起こる反応は、発熱反応であり、作動させると、PEFC内の温度は自発的に上昇する。しかしながら、現在用いられている代表的なプロトン伝導性膜であるNafionは、80℃程度までの耐熱性しか有しないため、80℃以上にならないようにPEFCを冷却する必要がある。冷却

は、通常水冷方式がとられ、PEFCのセパレータ部分にこのような冷却の工夫が入れられる。このような冷却手段をとると、PEFCが装置全体として大きく、重くなり、PEFCの本来の特徴である小型、軽量という特徴を十分に生かすことができない。特に、作動限界温度が80℃とすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。100℃以上の作動が可能であれば、水の蒸発熱として効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより、冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できる。特に、車輛のエネルギー源として用いる場合には、80℃で温度制御する場合と、100℃以上で温度制御する場合とを比較すれば、ラジエータ、冷却水の容量が大きく低減できることから、100℃以上で作動可能なPEFC、すなわち100℃以上の耐熱性があるプロトン伝導性膜が強く望まれている。

以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率など、種々の面でPEFCの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高温耐熱性が望まれているにもかかわらず、十分なプロトン伝導性と耐熱性を併せ持つプロトン伝導性膜は存在していない。

このような背景のもと、PEFCの運転温度を上昇させるために、これまで、種々の耐熱性のあるプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。

代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号公報参照。）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号公報参照。）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号公報参照。）等が挙げられる。

これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないという利点があるが、一方、芳香族に直接スルホン酸基、カルボン酸基などを導入したものが多く、この場合には、高温において顕著な脱スルホン、脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のように、イオンチャネル構造（後述）をとらない場合が多く、その結果、十分なプロトン伝導性を得

るためには酸基を数多く導入する必要がある、耐熱性や耐熱水性が低下し、場合によっては熱水にて溶解してしまうという問題がある。さらに、水が存在すると膜全体がフッ素樹脂系膜と同様に強く膨潤する傾向があり、この乾燥状態と湿潤状態での膜サイズの変化のため、膜－電極接合体の接合部に応力がかかり、膜と電極の接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、更に、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。さらに、芳香族系高分子材料は、乾燥状態ではいずれも剛直な高分子化合物であるため、膜－電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。

これらの課題を解決するために、多孔性樹脂中にこれら電解質を導入する方法も検討されている（米国特許 6, 242, 135 号公報参照。）。この場合には、膜強度、寸法安定性については大きく改善されるが、用いているプロトン伝導性材料については従来と同様のものであり、本質的な熱安定性の改善は十分ではない。

一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics、第 74 巻、第 105 頁、1994 参照。）。しかしながら、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には、割れやすく、取り扱いや膜－電極接合体作製が困難であるという問題がある。

そして、こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法（特開平 8－249923 号公報参照。）、スルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平 10－69817 号公報参照。）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質と無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

以上のように、従来の固体高分子形燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温（例えば 100℃以上）で十分な耐久性を有し、機械的性

能等の諸物性を満足したプロトン伝導性膜は、未だ存在しないのが現状であった。

他方、水素に代えてメタノールを燃料として用いるDMFCでは、メタノールが直接膜に接することになる。現在用いられているNafion（登録商標）などのスルホン化フッ素樹脂系膜では、膜とメタノールの親和性が高く、膜がメタノールを吸収することにより極度に膨潤、場合によっては溶解し、燃料電池の故障の原因となる。また、メタノールは酸素極側に漏れ出し、燃料電池の出力が大きく低下する。これは芳香環含有の電解質膜でも共通した課題である。このように、DMFCにおいても、効率的かつ耐久性を有した膜が現在のところ存在していない。

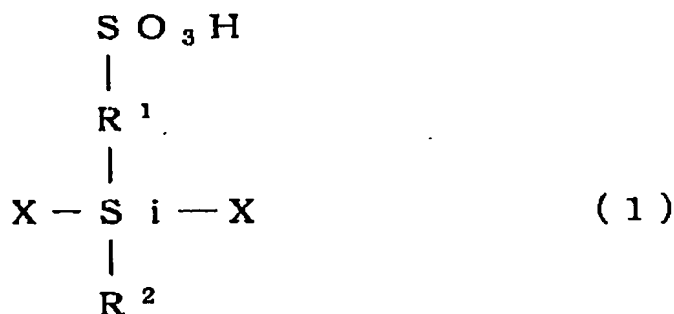
<発明の開示>

本発明の目的は、従来の固体高分子形燃料電池における問題点を解決するために、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料バリア性等に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びこれを用いることで高温動作、あるいは直接燃料（例えばメタノールなど）供給に対応しうる燃料電池を提供することにある。

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、主骨格にケイ素－酸素共有結合による架橋構造を有し、かつ酸基としてスルホン酸含有架橋構造を有するプロトン伝導性膜が有効であることを明らかにし、更にその製造において数多くの実験を行ったところ、メルカプト基を複数有するオリゴマー（以下、メルカプト基含有オリゴマー（A）と称する）を主原料とし、所望により任意成分である微細孔形成剤（B）、有機無機複合架橋剤（F）、加水分解性シリル化合物（G）、あるいはシロキサンオリゴマー（H）を配合し、次いで触媒の存在下に縮合反応することにより得られるゲルを製膜した後、微細孔形成剤（B）を配合した場合には微細孔形成剤（B）の除去、メルカプト基の酸化を行うと、良好なプロトン伝導性膜が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、ケイ素－酸素共有結合による架橋構造を有し、かつ、膜中に下記の式(1)で示されるスルホン酸含有架橋構造を有したプロトン伝導性膜の製造方法において、

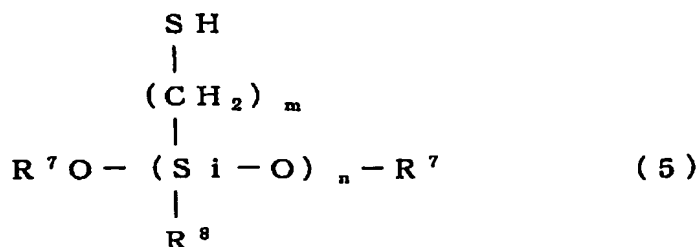
メルカプト基を有し、かつ、縮合反応によりSi－O－Si結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー(A)を含む混合物を調製する第1の工程、該混合物を膜状に成形する第2の工程、該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させて架橋ゲルを得る第3の工程、及び膜中のメルカプト基を酸化することによりスルホン酸基に変換する第4の工程、を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、Xは架橋に関与する－O－結合、又はOH基を表し、R¹は炭素数20以下のアルキレン基を表し、R²はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₆H₅、OH、又は架橋に関与する－O－結合のいずれかの基を表す。R¹、R²は異なる置換基の混合体でもよい。)

また、本発明の第2の発明によれば、メルカプト基含有オリゴマー(A)が、複数のメルカプト基を有していることを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

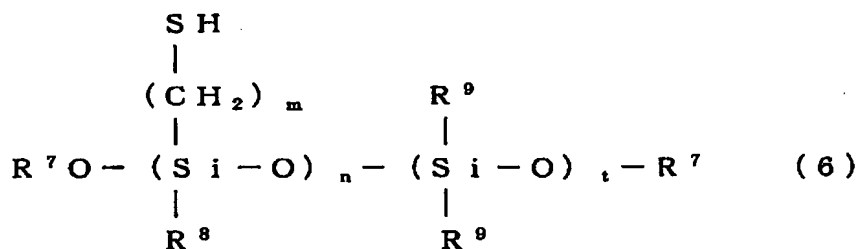
また、本発明の第3の発明によれば、メルカプト基含有オリゴマー(A)は、次の式(5)で示される化合物であることを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^8 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基である。 m は $1 \sim 20$ の整数、 n は $2 \sim 100$ の整数である。 R^8 は同一であっても、異なった置換基の混合物でもよい。さらに、 R^8 が部分的に $-\text{OSi}$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。)

また、本発明の第4の発明によれば、式(5)中、 R^8 が OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、又は $\text{O}-\text{Si}$ 結合のいずれかの基であり、 m が3であり、 n が $3 \sim 50$ の整数であることを特徴とする第3の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第5の発明によれば、メルカプト基含有オリゴマー(A)は、次の式(6)で示される化合物であることを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

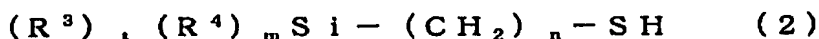


(式中、 R^7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^8 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^9 は OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基である。 m は1～20の整数、 n は1～100の整数であり、 t は1～100の整数である。 R^8 及び R^9 はそれぞれ同一であっても、異なった置換基の混合体であってもよい。さらに、 R^8 及び R^9 が部分的に $-OSi$ 結合となった分岐構造、あるいは環状構造物であってもよい。なお、メルカプト基を含むユニットと R^9 を含むユニットは、ブロック状に存在してもランダムに存在してもよい。)

また、本発明の第6の発明によれば、式(6)中、 n が2～100の整数であることを特徴とする第5の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第7の発明によれば、式(6)中、 R^8 が OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、又は $O-Si$ 結合のいずれかの基であり、 R^9 が OH 、 OCH_3 、又は OC_2H_5 、又は $O-Si$ 結合のいずれかの基であり、 m が3であり、 $n+t$ が3以上50以下の整数であることを特徴とする第5の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第8の発明によれば、メルカプト基含有オリゴマー(A)は、下記の化学式(2)で表されるメルカプト基含有アルコキシシラン(C)を含む組成物を加水分解・縮合することにより生成されることを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^3 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 R^4 は OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 t は 0～1 の整数であり、 m は 2～3 の整数であり、 $m+t$ は 3 である。また、 n は 1～20 の整数である。)

また、本発明の第 9 の発明によれば、式 (2) 中、 R^4 が OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 t が 0 であり、 m が 3 であることを特徴とする第 8 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 10 の発明によれば、式 (2) 中、 R^3 が CH_3 であり、 R^4 が OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 t が 1 であり、 m が 2 であることを特徴とする第 8 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 11 の発明によれば、式 (2) 中、 n が 3 であることを特徴とする第 8 の発明に記載の記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

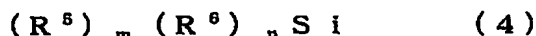
また、本発明の第 12 の発明によれば、メルカプト基含有オリゴマー (A) の原料組成物は、さらに、下記の化学式 (3) で表される少なくとも 1 種の加水分解性シリル化合物 (D) を含有することを特徴とする第 5 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^5 は Cl 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基である。)

また、本発明の第 13 の発明によれば、式 (3) 中、 R^5 が OCH_3 又は OC_2H_5 のいずれかであることを特徴とする第 12 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 14 の発明によれば、メルカプト基含有オリゴマー (A) の原料組成物は、さらに、下記の化学式 (4) で表される少なくとも 1 種の加水分解性シリル化合物 (E) を含有することを特徴とする第 5 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 R^5 は C_1 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基であり、 R^6 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 m は 2～3 の整数、 n は 1～2 の整数である。但し、 $m+n=4$ である。)

また、本発明の第 15 の発明によれば、第 1 の工程において、さらに、下記の一般式 (9) で表される少なくとも 1 種類の加水分解性シリル化合物 (G) を配合することを特徴とする第 1 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



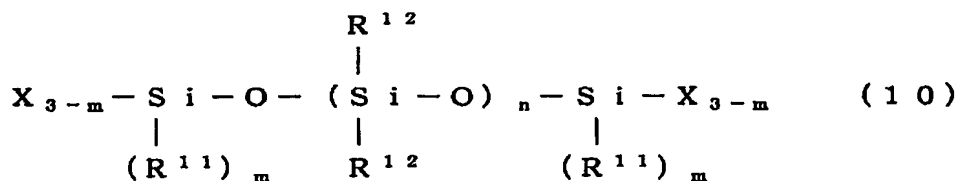
(式中、 R^5 は C_1 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基であり、 R^6 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 m は 1～4 の整数、 n は 0～3 の整数である。但し、 $m+n=4$ である。)

また、本発明の第 16 の発明によれば、式 (9) 中、 R^5 は OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 R^6 は CH_3 であり、 m は 3～4 の整数、 n は 0～1 の整数であ

り、 $m+n=4$ であることを特徴とする第15の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

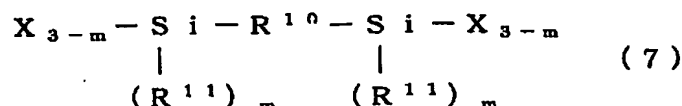
また、本発明の第17の発明によれば、式(9)中、 R^5 は OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 m は4であり、 n は0であることを特徴とする第15の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第18の発明によれば、第1の工程において、さらに、下記の一般式(10)で表される少なくとも1種類のシロキサンオリゴマー(H)を配合することを特徴とする第1の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



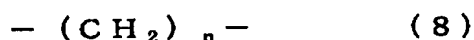
(式中、 X は $C1$ 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OH 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基であり、 R^{11} は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、及び C_6H_5 からなる群より選ばれたいずれかの基であり、 R^{12} は $C1$ 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 $OCOCH_3$ 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 又は C_6H_5 から選ばれた基である。 R^{12} はそれぞれ同一であっても、異なった置換基の混合体であってもよい。さらに、 R^{12} が部分的に $-OSi$ 結合となった分岐構造、分子内環状構造を有していてもよい。 m は0～2の整数であり、 n は1～100の整数である。)

また、本発明の第 19 の発明によれば、第 1 の工程において、さらに、下記の一般式 (7) で表される少なくとも 1 種類の有機無機複合架橋剤 (F) を配合することを特徴とする第 1 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、XはC1、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、又はOHのいずれかの基であり、R¹⁰は炭素数1～30の炭素原子含有分子鎖基を表し、また、R¹¹はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、及びC₆H₅からなる群より選ばれたいずれかの基であり、mは0、1又は2のいずれかの整数である。)

また、本発明の第 20 の発明によれば、式 (7) 中、XがOCH₃又はOC₂H₅であり、R¹⁰が下記の一般式 (8) で表されるアルキレン鎖であり、R¹¹がCH₃であることを特徴とする第 19 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、nは1～30の整数である。)

また、本発明の第 21 の発明によれば、有機無機複合架橋剤 (F)、加水分解性金属化合物 (G) 及びシロキサンオリゴマー (H) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物の合計添加量は、メルカプト基含有オリゴマー (A) 100 重量部に対して 200 重量部以下であることを特徴とする第 15～第 20 のいずれかの発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 2 の発明によれば、第 3 の工程において、触媒は、ブレンステッド酸であることを特徴とする第 1 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 3 の発明によれば、第 3 の工程において、触媒は、塩基触媒であることを特徴とする第 1 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 4 の発明によれば、塩基触媒は、有機アミン類であることを特徴とする第 2 3 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 5 の発明によれば、有機アミン類は、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、イソブチルアミン、ジェチルアミン、ジェチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン及びピペラジンの群からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする第 2 4 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 6 の発明によれば、第 3 の工程において、触媒として、フッ化カリウム及びフッ化アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を併用することを特徴とする第 2 2 ～第 2 5 のいずれかの発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 7 の発明によれば、第 1 の工程において、さらに、酸化分解性、水溶性又は加水分解性の微細孔形成剤 (B) を配合するとともに、第 3 の工程を行った後に、膜状ゲルから、酸化分解、溶解又は加水分解により微細孔形成剤 (B) を除去し、膜の表面及び内部に微細孔を形成する工程を付加することを特徴とする第 1 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 28 の発明によれば、微細孔形成剤 (B) は、液状水溶性有機化合物であることを特徴とする第 27 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 29 の発明によれば、微細孔形成剤 (B) は、ポリオキシアルキレン類であることを特徴とする第 28 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 30 の発明によれば、微細孔形成剤 (B) は、平均分子量が 100～600 のポリエチレングリコールであることを特徴とする第 29 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

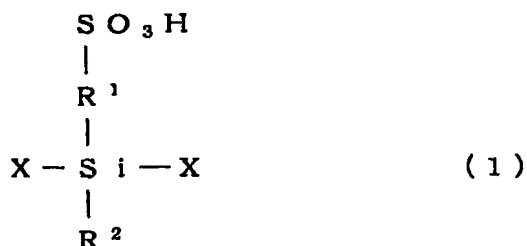
また、本発明の第 31 の発明によれば、微細孔形成剤 (B) の配合量は、メルカプト基含有オリゴマー (A) 100 重量部に対して 3～150 重量部であることを特徴とする第 27 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 32 の発明によれば、膜状ゲルから、酸化分解、溶解又は加水分解により微細孔形成剤 (B) を除去する工程が、第 4 の工程と同時に行われることを特徴とする第 27 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 33 の発明によれば、ケイ素－酸素共有結合による架橋構造を有し、かつ、膜中に下記の式 (1) で示されるスルホン酸含有架橋構造を有したプロトン伝導性膜の製造方法において、

メルカプト基を有し、かつ、縮合反応により $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー (A) を酸化することによりメルカプト基含有オリゴマー (A) 中のメルカプト基の少なくとも 20 atom% がスルホン酸に酸化されたスルホン酸基含有オリゴマー (S) を含む混合物を調製する

第 1 の工程、該混合物を膜状に成形する第 2 の工程、及び、該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させて架橋ゲルを得る第 3 の工程、を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、Xは架橋に関与する－O－結合、又はOH基を表し、R¹は炭素数20以下のアルキレン基を表し、R²はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₆H₅、OH、又は架橋に関与する－O－結合のいずれかの基を表す。R¹、R²は異なる置換基の混合体でもよい。)

また、本発明の第 3 4 の発明によれば、有機無機複合架橋剤 (F)、加水分解性金属化合物 (G) 及びシロキサンオリゴマー (H) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物の合計添加量は、スルホン酸基含有オリゴマー (S) 100 重量部に対して 200 重量部以下であることを特徴とする第 3 3 の発明に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 3 5 の発明によれば、第 1 ～第 3 4 のいずれかの発明に記載の製造方法により得られるプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第 3 6 の発明によれば、第 3 5 の発明に記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池が提供される。

<図面の簡単な説明>

図 1 は、実施例 2 1 で製造されたプロトン伝導性膜の電圧－電流特性の図である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明のプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池について、各項目毎に詳細に説明する。

1. プロトン伝導性膜

本発明のプロトン伝導性膜において、架橋構造は、重要な構成要素であり、膜の機械的強度、耐熱性、耐久性、寸法安定性等を担う役割を果たす。

従来のフッ素樹脂系膜や、芳香族分子構造を主鎖に有する高分子材料からなるプロトン伝導性膜は、いずれも架橋構造を有していない。このため、高温ではクリープ現象などにより、膜の構造が大きく変化し、その結果、高温における燃料電池の動作が不安定となる。

例えば、フッ素樹脂系膜の代表例であるN a f i o n（登録商標）膜（D u P o n t 社製）は、乾燥時には強く柔軟な膜であるが、湿潤時には大きく膨潤する。このように、乾燥時と湿潤時の膜の寸法が大きく異なることは、膜－電極接合体（以下、M E Aと略称する場合がある）の製造が困難であるばかりではなく、燃料電池作動時にも作動状態変化による燃料電池内部の温湿度変化に応じて常に膜が伸び縮みするため、膜の破断やM E Aの破壊が生じる可能性がある。さらに、膨潤時には膜が弱くなるため、前述の寸法変化だけではなく、燃料電池内で差圧が発生した場合などに膜の破れなどが生じる危険性がある。

N a f i o n膜を湿潤状態で、例えば150℃程度の高温を長時間与え続けると、ゼリー状になって膜自体が崩壊するため、燃料電池膜として用いることはできなくなる。また、120℃程度の温度であっても、クリープ現象により膨潤状態へと変成が起こる。一旦変成すると、燃料電池の作動条件変化により膜が乾燥した場合、硬く脆い膜となり、膜の破断や割れ、さらには膜－電極接合体の破壊が起こる可能性がある。これは、芳香族分子構造を主鎖に有する膜においても同様に起こる。

しかしながら、架橋構造を導入することにより、これらの課題は解決することができる。即ち、架橋構造を十分な密度で導入すると、湿潤状態であっても、乾

燥状態であっても、大きな寸法変化が見られなくなり、強度変化も生じなくなる。

このような架橋構造を形成するためには、例えばエポキシ樹脂、架橋性アクリル樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの有機高分子系材料を用いることもできるが、燃料電池膜の様に強い酸性（プロトン存在）条件下で、高温高湿にさらされる場合には長時間の安定性を得ることは困難である。

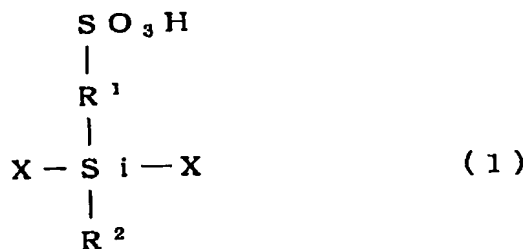
これに対して、金属－酸素結合、例えばケイ素－酸素結合、アルミニウム－酸素結合、チタン－酸素結合、ジルコニウム－酸素結合などかならなる架橋構造は、これらの強酸、高温高湿度環境下でも比較的安定であり、燃料電池膜内部の架橋構造としては好適に用いることができる。特に、ケイ素－酸素結合は、容易に得ることができ、更に安価であるため、特に好適に用いることができる。

本発明の架橋構造としては、主にケイ素－酸素結合が用いられるが、コストや製造方法の容易さを犠牲にしない範囲で、前述したケイ素以外の金属－酸素結合、或いは、リン－酸素結合、硼素－酸素結合などを併用していてもよい。「ケイ素以外の金属－酸素結合」、「リン－酸素結合」、「硼素－酸素結合」等を併用する場合には、架橋構造中におけるケイ素－酸素結合の割合は特に限定されないが、“ケイ素”と“酸素に結合するケイ素以外の元素（ケイ素以外の金属、リン、硼素等）”の原子比率は、全金属原子100mol%とした場合、通常50mol%以上、好ましくは70mol%以上、さらに好ましくは80mol%以上である。

プロトン伝導性膜が高伝導を示し、かつ、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料バリア性を示すためには、次の要件を具備するのが好ましい。

- 1) 高濃度にスルホン酸基を存在させなければならない。
- 2) 架橋密度を高めなければならない。

本発明のプロトン伝導性膜は、この条件に鑑み、次に示す式（1）のスルホン酸含有架橋構造を有している。



(式中、Xは架橋に関与する－O－結合、又はOH基を表し、R¹は炭素数20以下のアルキレン基を表し、R²はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₆H₅、OH、又は架橋に関与する－O－結合のいずれかの基を表す。R¹、R²は異なる置換基の混合体でもよい。)

ケイ素－酸素共有結合による架橋構造は、本発明のプロトン伝導性膜の主要な構成要素であるが、その架橋構造を形成するケイ素原子含有化合物の一部は、スルホン酸基がそれぞれアルキレン基を介してケイ素原子に共有結合していることを特徴とする。

より高い伝導度を実現するためには、高濃度にスルホン酸基を膜中に導入することが好ましい。また、耐熱性を実現するためには、高い架橋密度を実現するのが好ましい。このように、高いスルホン酸濃度と高い架橋密度を実現するための構造として、式(1)の構造が好適に用いることができる。式(1)の構造体は、単位構造中に1つのスルホン酸基と、架橋構造と結合したケイ素原子を有しており、スルホン酸基濃度を確保しつつ架橋構造を形成する。このような式

(1)の構造体は、例えば3-トリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有アルコキシシラン化合物、あるいはスルホン酸基前駆体含有材料(例えば3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物)を用いることにより実現できる。

また、式(1)中のスルホン酸基とケイ素原子の結合は、共有結合で結合されていることが好ましい。さらに、結合は極性基を有さないことが好ましく、その具体例としてはアルキレン基が好ましく用いることができる。アルキレン基とは－CH₂－構造の連鎖を指し、分岐構造を有さない方が好ましい。もし、式

(1) 中のスルホン酸基とケイ素原子の結合が共有結合以外のイオン結合や水素結合では、燃料電池動作環境である高温、高湿環境下では不安定となる可能性があり、その結果、膜中からスルホン酸基の流出が起こるため、安定した伝導度が得られない可能性がある。また、共有結合であっても、エーテル結合、エステル結合等の極性基を有している場合には、燃料電池動作環境である高温、高湿度、強酸条件下では加水分解を受ける可能性があり、この場合、やはり膜中からスルホン酸基の流出の可能性があり好ましくない。一方、スルホン酸基とケイ素原子がアルキレン基で共有結合している場合には、高温、高湿度、強酸条件でも安定である。アルキレン基の長さは炭素数20以下のものが原料入手可能であり、好ましく用いることができる。特に、炭素数3のものは汎用品であり、安価かつ容易に入手可能である。ここで、アルキレン基であっても、分岐構造を有している場合には、カソード付近で発生するラジカルの影響を受けて分解する可能性があるため、分岐構造のない直鎖状のものがより好ましく用いることができる。

例えば、ケイ素-酸素結合による架橋構造を有しながらスルホン酸基を有するプロトン伝導性膜の構造の例は、Poinsignonらにより、*Electrochimica Acta*、第37巻、第1615-1618頁、1992や、*Polymers for Advanced Technologies*、第4巻、第99-105頁、1993で、報告されている。

Poinsignonらの架橋構造体中のスルホン酸は、架橋構造体中のベンゼン環（ケイ素原子にベンジル基が結合したもの）にスルホン化して得られたものである。この場合、共有結合で結合しているが、ベンゼン環に直接スルホン酸が結合したものは脱スルホン酸反応が起こりやすいこと、また、酸化等の過酷な環境下で活性点となるベンジル炭素を持っていることなどから、十分な耐久性を期待することは困難である。本発明では、前述のようにアルキレン基によりスルホン酸とSi-O架橋結合を共有結合しているため、より高い耐熱性、耐久性を実現することができる。

また、式(1)中のケイ素原子が架橋に関与する官能基は、2又は3が好ましく用いられる。架橋に関与する官能基が1の場合でも用いることができるが、この場合には架橋結合を封止する構造となるため、十分なスルホン酸量を確保する

ために式(1)の構造体を大量に導入すると架橋不足となり、膜とならなかったり、耐久性の低い膜になったりする。架橋に関与する官能基が1の場合でも、膜物性に大きな影響のない範囲で導入することは可能である。一方、架橋に関与する官能基が3の場合には、高い架橋密度が達成できるため、特に好ましく用いることができる。この場合、単独では硬く脆い膜となる可能性があるため、他の架橋性構造体や非水溶性構造体などと併用したり、架橋に関与する官能基が2の式(1)の構造体を併用することが好ましい。ケイ素原子が架橋に関与する官能基を2有するものは、直鎖状の構造となるため、他の架橋性構造体や架橋基に関与する官能基が3の式(1)の構造体を併用することが好ましい。ここで、式(1)のケイ素原子に架橋に関与する官能基が2存在するものについては、架橋基との結合及びメチレン基を介してスルホン酸基を有する結合の他に、アルキル基など高温、高湿、強酸条件で安定な置換基から選ばれる任意の置換基を配することができ、その中でもメチル基が原料入手容易で好ましく用いることができる。

また、式(1)のケイ素原子上に架橋構造との結合反応が完結していないOH基が残存していてもよい。

ここで、式(1)に示すようなスルホン酸基を有しているケイ素原子は、膜中のケイ素原子及び他の金属原子すべてのうち、3 a t o m %以上、好ましくは10 a t o m %、より好ましくは15 a t o m %以上である。3 a t o m %未満ではスルホン酸基濃度が不足し、十分な伝導度は得られない。スルホン酸基を有しているケイ素原子が10 a t o m %以上ではほぼ十分な伝導度が得られ、15 a t o m %以上では高い伝導度が得られる。

スルホン酸基を有しているケイ素原子の含有量の上限は、特になく、100 a t o m %に近い程伝導度は高くなるが、一方、100 a t o m %となるとスルホン酸基濃度が高すぎて水に対して不安定な膜（例えば高温水で溶解するなど）となる可能性がある。このため、他の架橋性構造体や、非水溶性構造体等を適度に加えてもよい。この場合の式(1)の構造体の上限は、膜中に導入された他の架橋性構造体や非水溶性構造体の種類に依存するため一概に言えないが、通常95

a t o m % 以下、好ましくは 9 0 a t o m % 以下、より好ましくは 8 0 a t o m % 以下である。

プロトン伝導性膜においては、物質（水素イオンあるいはその水和体）が拡散、移動できることが必須である。膜全体が物質移動可能な構造（例えば多孔質構造）になっていると、拡散、移動が極めて容易であり高いプロトン伝導性を発現することができるが、一方、このような多孔質構造を極度に導入すると膜の強度や物性が低下したり、燃料バリア性が確保できない等の問題が生じる。このため、膜の物性を保持する構造体中に適度な連続したイオン伝導経路（イオンチャネルと呼ばれる）を設けることが好ましい。

例えば、市販の N a f i o n 膜は、フッ素樹脂主鎖に基づく構造体を有しつつ、側鎖のスルホン酸基が会合した、イオンチャネル構造を取ることが知られており、物性と伝導度の両立を達成している。イオンチャネルは実質的には微細孔であり、孔の内面に酸基が存在している。

本発明で実現されるプロトン伝導性膜は、このようなイオンチャネルを有しており、イオンチャネルの直径、数は透過型電子顕微鏡により確認することができ、具体的なイオンチャネルの平均直径は、0.5 nm ~ 50 nm、より好ましくは 1 nm ~ 10 nm である。イオンチャネルは小さくなりすぎるとプロトンやプロトン水和物の移動が抑制され、イオン伝導度が高くなり、一方、大きすぎると膜が脆くなり、また、燃料ガスのバリア性も低下するため、前述の範囲が好ましい。

本発明の膜では、このイオンチャネルの平均直径は、用いる材料、プロセス、及び後述する微細孔形成剤（B）の種類、分子量、添加量により任意に調整することができる。

イオンチャネルの数は膜材料やイオンチャネル直径に依存するため、特に制限はないが、少なすぎるとイオン伝導度が十分に得られず、多すぎると膜が脆くなるため、物性を確保しつつ十分なイオン伝導度が確保できる範囲を選ぶことができる。イオンチャネルの数は、微細孔形成剤の種類等と、膜材料、硬化条件、あるいは用いる溶媒等によっても制御することができる。

イオンチャネルの数としては明確に規定できないが、単位体積当たりの微細孔の体積比（空孔比率）を一例としてあげると、2～70%が好ましく、5～50%が特に好ましく用いることができるが、これも材料やイオンチャネル径に依存するため、本発明はこれに限定されるものではない。この空孔比率は膜の含水可能量（含水率）とほぼ等価の関係があり、含水率で規定できる。含水率は、水の比重を1と考え、 $((\text{含水膜重量} - \text{乾燥膜重量}) / \text{膜体積})$ から算出することが出来る。

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、高い伝導性を持ち、かつ、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料バリア性を示すため、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池等に使用すると、その動作温度を100℃以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO被毒の低減を達成することができる。

また、このプロトン伝導性膜を用いることで高温動作、あるいは直接燃料（例えばメタノールなど）供給に対応しうる固体高分子型燃料電池を提供することができる。

2. プロトン伝導性膜の製造方法

上述したプロトン伝導性膜の製造方法としては、特に限定されないが、例えば以下の工程（1）～（4）が用いられる。

（第1の工程）

複数のメルカプト基を有し、かつ、縮合反応によりSi-O-Si結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー（A）を含む混合物を調製する工程である。

（第2の工程）

第1の工程で得られた該配合物を膜状に成形する工程である。

（第3の工程）

第2の工程で得られた該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させてゲルを得る工程である。

（第4の工程）

膜中のメルカプト基を酸化することによりスルホン酸基に変換する工程である。

以下、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において用いる材料及び工程について詳述する。

2. 1 第1の工程

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において、第1の工程は、原料として用いられるメルカプト基含有オリゴマー（A）を含む混合物を調製する工程である。

2. 1. 1 メルカプト基含有オリゴマー（A）

本発明においては、複数のメルカプト基を有し、かつ、縮合反応により $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー（A）を用いる。メルカプト基含有オリゴマー（A）は、本発明のプロトン伝導性膜内に、スルホン酸基がアルキレン基を介して結合された式（1）の構造を形成するための原料となる化合物である。メルカプト基含有オリゴマーは、その後第4の工程における酸化工程を経て、メルカプト基がスルホン酸基に変換される。

式（1）の構造を達成するためには、必ずしもメルカプト含有オリゴマーを用いる必要はなく、例えば1つのメルカプト基と架橋性シリル基を有する化合物（メルカプト基含有アルコキシシラン（C）と称する）を用いても形成することが可能である。このようなメルカプト基含有アルコキシシラン（C）は後に詳述するが、具体例として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。実際に、本発明者らが先に特願2002-109493号、JP02/11242（PCT）等で提案したように、メルカプト基含有アルコキシシラン（C）を用いても、適度な架橋材料との組み合わせ、あるいは架橋反応制御を行えば良好な伝導度と耐久性を有するプロトン伝導性膜を実現することができる。

また、藤波らは、特開2002-184427号公報において、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)と、硼素酸化物と、他のアルコキシシリル化合物とを組み合わせた架橋体を形成し、その後酸化することにより、耐熱性を有し、かつ高い伝導度を有するプロトン伝導性膜を提案している。

上記藤波らの方法によると、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)と硼素酸化物との架橋構造体、及び、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)と硼素酸化物と他のアルコキシシリル化合物との架橋構造体は粉末として得られており、単独で膜状となるものではない。これを膜状にするためには、別の高分子材料と複合する必要がある、分散等の工程が新たに必要となる上に、架橋体自身の耐熱性が高くても、複合する高分子材料の耐熱性が劣るため、膜としての耐熱性は必ずしも高くない。

さらに、Sladeらも同様に、Solid State Ionics、第145巻、第127-133頁、2001において、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)と、他のアルコキシシリル化合物とを組み合わせて架橋し、酸化することにより、電解質材料を得ている。材料形態の詳細な記述はないが、高湿度においては潮解性を示すことが明示されており、プロトン伝導性膜として用いるための十分な膜物性を有していない。

またさらに、Kaliaguineらは、Microporous and Mesoporous Materials、第52巻、第29-37頁、2002において、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)と、テトラエトキシシランを種々の比率で混合し、混合物を界面活性剤等の存在下で架橋し、その後酸化することにより、イオンチャネルとして働く微小な空孔を有する電解質材料を合成している。この場合も、やはり電解質材料は粉末として得られており、プロトン伝導性膜として用いるためには、別途材料への担持、複合等が必要となる。別途材料を用いると、藤波らの系と同様、別途材料への分散制御が必要となったり、別途材料自体の耐久性、耐熱性の問題が生じてしまう。

さらに、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)ではなく、スルホン酸基を有するスルホン酸基含有アルコキシシランを用いた架橋性プロトン伝導材料についても、Electrochimica Acta、第43巻、第1301-1

306頁1998や、Electrochimica Acta、第45巻、第1377-1383頁、2000において、Popallらが報告している。スルホン酸基含有アルコキシシランとは、例えば3-トリアルコキシシリルプロパンスルホン酸、あるいはその加水分解型である3-トリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸が挙げられる。前者の文献においては、他の架橋系と併用し、プロトン伝導性膜ではなく、フォトリソグラフィ材料として検討されており、薄膜状とはなるがそのままプロトン伝導性膜となる形態ではない。また、後者の文献においては、3-トリエトキシシリルプロパンスルホン酸を用いたプロトン伝導性膜について報告している。得られたプロトン伝導性膜の性状については詳細に述べられていないが、本発明者らが3-トリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸を用いて論文と同一の方法で架橋性プロトン伝導性膜の作製検討を行ったところ、非常に脆い膜が得られ、プロトン伝導性膜として十分な大きさを有する膜を得ることは困難であった。

一方、本発明においては、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) が複数縮合した、又は他の架橋性化合物 (加水分解性シリル化合物 (D)、及び/又は加水分解性シリル化合物 (E) と称する。後に詳述する。) と共縮合した、メルカプト基含有オリゴマー (A) を用いることに特徴がある。このようなメルカプト基含有オリゴマー (A) を用いると、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) を用いる場合よりも架橋制御が容易となり、膜状の電解質材料を容易に得ることができる。即ち、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) をオリゴマーとせず、用いた場合には、その他の架橋剤との反応性調整等が困難であり、多くの場合は、上記文献のように粉末等が得られるにとどまり、膜状体を得ることが極めて困難となる。一方、本発明者らが先に提案したように、特定の架橋剤との組み合わせにより膜状体を得ることはできるが、架橋剤の種類、あるいは架橋反応条件の制約を受ける。

組み合わせる架橋剤、架橋反応条件が好ましくない場合には、膜状物が得られず粉末状などになるか、あるいは硬く脆い材料となり、プロトン伝導性膜として用いることが困難である。

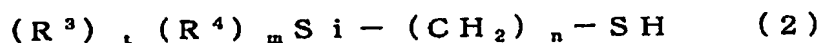
これに対し、メルカプト基含有オリゴマー（A）を用いた場合、オリゴマー中の架橋基を自由に制御できるため、組み合わせる架橋剤、あるいは架橋条件の自由度が格段に向上する。更に、オリゴマー（A）の組成や重合度を調整することにより、反応速度、極性等も調整可能であり、プロセスウインドウも広がり、大面積の膜を形成することが容易となる。

またさらに、あらかじめオリゴマー中にて複数のメルカプト基を配列構造化すれば、効率的なプロトン伝導経路（イオンチャネル）を形成することも可能である。このように、あらかじめオリゴマー（A）の構造制御により酸基の連鎖を形成すると、少量の酸基により十分なプロトン伝導性能が得られ、強い膜物性（耐久性、耐熱性、耐水性、力学特性等）との両立がより容易となる。

このような理由により、本発明では、メルカプト基含有アルコキシシラン（C）をそのまま使用するのではなく、メルカプト基含有アルコキシシラン（C）を後に述べる製法によって、重縮合反応させることにより、複数のメルカプト基を有するメルカプト基含有オリゴマー（A）を調製した後、膜形成原料として用いる。

メルカプト基含有オリゴマー（A）の調製方法としては、メルカプト基含有アルコキシシラン（C）を単独で重縮合させるか、あるいは他の加水分解性シリル化合物（D）、（E）等と共重縮合させる方法が挙げられる。

ここで、メルカプト基含有アルコキシシラン（C）とは、少なくとも一つのメルカプト基と少なくとも一つのアルコキシシリル基を有していれば用いることができ、特に限定されないが、このうちでも特に式（2）の構造の化合物を好ましく用いることができる。



（式中、 R^3 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 R^4 は OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC

$_4H_9$ からなる群より選ばれた基であり、 t は $0 \sim 1$ の整数であり、 m は $2 \sim 3$ の整数であり、 $m + t$ は 3 である。また、 n は $1 \sim 20$ の整数である。）

式 (2) の構造体は、一つのメルカプト基とアルコキシシリル基を有した、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) の基本構造である。メルカプト基とアルコキシシリル基はメチレン直鎖で結合されており、これは第 1 の発明で示した式 (1) の構造体の原料となる。

メルカプト基含有アルコキシシラン (C) は、ケイ素原子上に、反応基である R^4 を 2 又は 3 有している。ここで、 R^4 が 1 の場合には重縮合反応を行った場合に反応を停止してしまい、望ましいメルカプト基含有オリゴマー (A) が形成できないか、あるいはメルカプト基含有オリゴマー (A) の反応性を極度に低下させる可能性があるため、主成分として用いることは困難である。しかしながら、 R^4 が 1 のメルカプト基含有アルコキシシラン (C) を少量添加してメルカプト基含有オリゴマー (A) の分子量調整を行うことは可能である。

反応基である式 (2) 中の R^4 は、縮合反応が可能なもの、又は加水分解により縮合可能な基が生成するものであれば良く、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、塩素などが挙げられる。このうち、アセトキシ基、塩素は反応性が高すぎて反応制御が困難であり、更にメルカプト基と反応する可能性もあるため、好ましくない。ヒドロキシ基を用いることは可能であるが、ポットライフが短くなるので注意が必要である。この意味で、アルコキシ基が最も好ましく用いることができ、その中でも入手が容易な炭素数 4 以下のアルコキシ基が特に好ましく用いることができる。

反応基である R^4 をケイ素原子上に 3 有しているメルカプト基含有アルコキシシラン (C) の具体例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリブトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリプロポキシシラン、2-メルカプトエチルトリブトキシシラ

ン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が例示されるが、本発明はこれに限定されるものではない。

これらの中でも、式(2)中の R^4 が OCH_3 基、あるいは OC_2H_5 基であるものが好ましく、特に式(2)中の t が0であり、 m が3であり、 n が3である3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランはGelest社から市販されており、好ましく用いることができる。この中でも R^4 が OCH_3 基の3-メルカプトプロピルトリメトキシシランは汎用品であり、大量且つ低価格で入手できるため好ましく用いることができる。

また、反応性を制御するため、式(2)中の反応基 R^4 を2とし、非反応性基 R^3 が1結合したのも用いることができる。非反応性基 R^3 はアルコキシシリル基と反応しないものであれば特に限定されず用いることができるが、安定性やコスト等を勘案すると、炭素数4以下のアルキル基、及びフェニル基を好適に用いることができる。

反応基である R^4 をケイ素原子上に2有し(即ち、 $m=2$)、非反応性基である R^3 を1有している(即ち、 $t=1$)メルカプト基含有アルコキシシラン

(C)の具体例としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジブトキシシラン、3-メルカプトプロピルエチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルブチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルフェニルジメトキシシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン等が例示されるが、本発明はこれに限定されるものではない。

これらの中でも、式(2)中の R^4 が OCH_3 基、あるいは OC_2H_5 基であり、 R^3 が CH_3 基である化合物が好ましく、このうち式(2)中の n が3である3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランはGelest社から市販されており、好ましく用いることができる。

また、市販されていない場合においても、2重結合とハロゲン基を有する炭素数20以下の直鎖状炭化水素化合物に対し、2重結合部に白金錯体触媒を用いた

ヒドロシリル化反応により所望のアルコキシシリル基を導入し、ハロゲン基部分に水酸化ナトリウムを反応させる方法や、2重結合が2つある場合には、一方の2重結合にヒドロシリル化反応によりアルコキシシリル基を導入し、もう一方の2重結合にチオ硫酸などを付加させた後に加水分解する方法（ただし、加水分解せずにそのまま用いてもよい）により、対応するメルカプト基含有アルコキシシラン（C）を得ることができる。また、あらかじめアルコキシシリル基を有し、ハロゲン基あるいは2重結合を有する材料があれば、反応は1段階で完了することができ、好ましい。

式（2）中の反応性基の数（m）は、上記の通り、2又は3が好ましく用いることができるが、これらを適度に混合して反応性基の数を調整してもよい。

更にメルカプト基含有オリゴマー（A）の原料組成物として、下記の化学式（3）で表される、少なくとも1種の加水分解性シリル化合物（D）を含有していてもよい。



（式中、 R^5 は C_1 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び OCOCH_3 からなる群より選ばれた基である。）

反応基である式（3）中の R^5 は、縮合反応が可能なもの、又は加水分解により縮合可能な基が生成するものであれば良く、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、塩素などが挙げられる。このうち、アルコキシ基が最も好ましく用いることができるが、この理由はメルカプト基含有アルコキシシラン（C）における反応性基の選択の理由と同様であり、その中でも入手が容易な炭素数4以下のアルコキシ基が特に好ましく用いることができる。

従って、好ましい加水分解性シリル化合物（D）の実例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。このうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシ

シランは汎用品であり、安価であり、大量かつ容易に入手可能であるため、特に好ましく用いることができる。

また更に、メルカプト基含有オリゴマー（A）の原料組成物として、下記の化学式（4）で表される、少なくとも1種の加水分解性シリル化合物（E）を含有していてもよい。



（式中、 R^5 は C_1 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基であり、 R^6 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び $C_{60}H_{5}$ からなる群より選ばれた基であり、 m は 2～3 の整数、 n は 1～2 の整数である。但し、 $m+n=4$ である。）

ケイ素原子上には、反応基である R^5 を 2 又は 3 有している。ここで、 R^5 が 1（即ち、 $m=1$ ）の場合には重縮合反応を行った場合に末端を封止したり、オリゴマー（A）の反応性を極度に低下させる可能性があるのは、メルカプト基含有オリゴマー（C）の場合と同様である。従って、主成分として用いることは困難であるが、少量添加してメルカプト基含有オリゴマー（A）の分子量調整を行うことは可能である。

反応基である式（4）中の R^5 は、縮合反応が可能なもの、又は加水分解により縮合可能な基が生成するものであれば良く、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、塩素などが挙げられる。このうち、アルコキシ基が最も好ましく用いることができるが、この理由はメルカプト基含有アルコキシシラン（C）における反応性基の選択の理由と同様であり、その中でも入手が容易な炭素数 4 以下のアルコキシ基が特に好ましく用いることができる。

従って、これらの加水分解性シリル化合物（E）の例としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメ

トキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-ウンデシルトリメトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等のメトキシ体、及びこれらのエトキシ体、イソプロポキシ体、ブトキシ体等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではなく、式(4)で示される化合物であれば限定はない。これらのうち、R⁵がメトキシ、エトキシのものは反応制御が容易であり、入手も容易であることから、特に好ましく用いることができる。

反応性基の数(即ち、式(4)中のm)は、2又は3のものは、特に制限無く用いることができ、両者を適度に混合して用いてもよい。

前述したメルカプト基含有アルコキシシラン(C)、あるいは、必要に応じて加水分解性シリル化合物(D)及び/又は(E)を原料として、複数のメルカプト基を有するメルカプト基含有オリゴマー(A)を製造する方法は特に限定されず、例えば、特開平9-40911号公報、特開平8-134219号公報、特開2002-30149号公報、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、第33巻、第751-754頁、1995、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、第37巻、第1017-1026頁、1999などに示すような、公知の方法を用いることができる。

本発明のメルカプト基含有オリゴマー(A)の製造方法としては、これらの方法に限定されるものではないが、その一例を以下に示す。

(手順1)

化学式(2)で示されるメルカプト基含有アルコキシシラン(C)と、必要に応じて加水分解性シリル化合物(D)及び/又は(E)の合計量100重量部に、100重量部のエタノールを加え、例えば1N HCl水溶液といった酸を触媒として少量(例えば1重量部)加え、加熱(例えば60℃)を行う。加えた(C)あるいは任意で加えた(D)(E)が重合するまで攪拌する(例えば3時

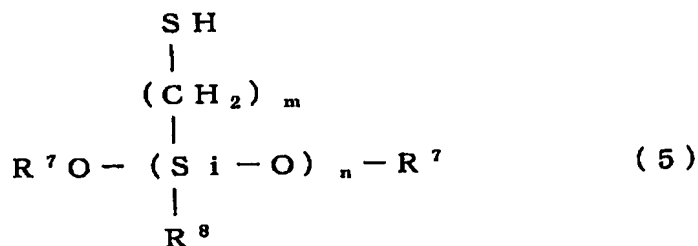
間)。重合度はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、追跡、確認することが可能である。

(手順 2)

手順 1 によって得られたメルカプト基含有オリゴマー (A) の粗生成物を減圧下で加熱し、溶媒と未反応の (C)、あるいは (D)、(E) を取り除く。

得られたメルカプト基含有オリゴマー (A) は、GPC により概略の分子量を測定することができる。また、原料として、(C) だけでなく、(D)、(E) を用いた場合には、核磁気共鳴スペクトル (測定核種; H, C, Si) により、これらの共重合組成を測定することができる。

これらの合成により得られるケイ素原子含有オリゴマー (A) は、原料としてメルカプト基含有アルコキシシラン (C) のみを原料として用いた場合には、例えば、次の式 (5) で示される化合物である。



(式中、 R^7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^8 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基である。 m は 1 ~ 20 の整数、 n は 2 ~ 100 の整数である。 R^8 は同一であっても、異なった置換基の混合物でもよい。さらに、 R^8 が部分的に $-\text{OSi}$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。)

ここで、式 (5) 中の R^7 、 R^8 の官能基種、及び m の数値は、用いた原料により決まるものである。ここで、 R^8 は反応性基であっても、非反応性基であっても良く、また、これらの混合物であってもよい。これは、原料となる式 (2)

構造中の m 、 t の数値に依存し、式(2)中の m が3、 t が0のとき、 R^8 は反応性基となり、 m が2、 t が1のとき、 R^8 は非反応性基となり、 m が3~2、 t が0~1の混合物を用いた時、 R^8 は反応性基と非反応性基の混合物となる。

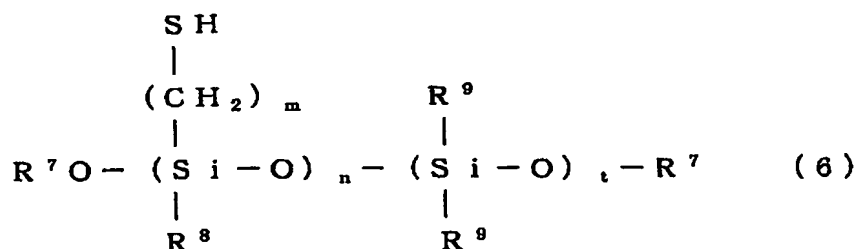
また、 R^7 は加水分解されてH(シラノール)となっていてよい。 R^8 が反応性基の場合においても、 R^8 は加水分解されてOH(シラノール)となっていてよい。

さらに、 R^8 が反応性基の場合は、 R^8 が部分的にメルカプト基含有アルコキシシラン(C)が結合した分岐構造を形成していても良く、また、分子内の R^7 、又は R^8 の一部と結合して環状構造となってもよい。

またさらに、式(5)の n で示される重合度は2~100であることが好ましい。 n が2未満であると、メルカプト基含有アルコキシシラン(C)そのものであり、膜状のプロトン伝導性膜を得ることが困難になり、一方、100より大きくすることは合成上困難である(ゲル化する)。より好ましい式(5)中の n の数値は、3~50である。

前述したように、式(2)で示されるメルカプト基含有アルコキシシラン(C)のうち、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランが市販されており、このうち特に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが安価かつ大量に入手可能であり、好適に用いることができる。原料として3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いた場合、式(5)において、 R^7 、 R^8 が OCH_3 基であり、 m が3である化合物を得ることができる。前述したように、式(5)の R^7 、 R^8 は、メトキシ基のままで残存しても良く、部分的に加水分解されてシラノールとなっていて良く、更に、分岐構造や分子内環状構造を有していてもよい。

さらに、これらの合成により得られるケイ素原子含有オリゴマー(A)において、原料としてメルカプト基含有アルコキシシラン(C)と、加水分解性シリル化合物(D)及び/又は(E)を用いると、例えば、次の式(6)で示される化合物を得ることができる。



(式中、 R^7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^8 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^9 は OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 及び $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ からなる群より選ばれた基である。 m は1～20の整数、 n は1～100の整数であり、 t は1～100の整数である。 R^8 及び R^9 はそれぞれ同一であっても、異なった置換基の混合体であってもよい。さらに、 R^8 及び R^9 が部分的に $-\text{OSi}$ 結合となった分岐構造、あるいは環状構造物であってもよい。なお、メルカプト基を含むユニットと R^9 を含むユニットは、ブロック状に存在してもランダムに存在してもよい。)

ここで、式(6)中の R^7 、 R^8 、 R^9 の官能基種、及び m の数値は、用いた原料により決まるものである。ここで、 R^8 は反応性基であっても、非反応性基であっても良く、また、これらの混合物であってもよい。これは、式(5)のオリゴマーと同様である。式(6)中の R^9 は反応性基であっても、非反応性基であっても良く、また、これらの混合物であってもよい。例えば、オリゴマー

(6)の原料として、式(3)で示される加水分解性シリル化合物(D)が用いられた場合は、 R^9 はいずれも反応性基となり、式(4)で示される加水分解性シリル化合物(E)が用いられた場合には、 R^9 は一方が反応性基、もう一方が非反応性基となるか、両方とも非反応性基となる。これは式(4)中の m 、 n のそれぞれの数値により決まる。本発明において、メルカプト基含有オリゴマー(A)が式(6)で示されるものを用いる場合には、加水分解性シリル化合物

(D) 及び (E) は一方だけを用いても良く、両方を混合しても良く、また、式 (4) で示される加水分解性シリル化合物 (E) の複数の種類を混合して用いてもよい。これら加水分解性シリル化合物 (D)、(E) は、最終的に得られるプロトン伝導性膜の物性に大きく反映され、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) との組み合わせや膜に成形する際に用いる架橋剤等との組み合わせを勘案することによりプロトン伝導度、膜物理物性など種々の性能を調整することが可能である。

また、式 (6) 中の R^7 は加水分解されて H (シラノール) となっても良く、 R^8 、 R^9 が反応性基の場合においても、同様に OH (シラノール) となってもよい。

さらに、 R^8 、 R^9 が反応性基の場合は、 R^8 、 R^9 が部分的にメルカプト基含有アルコキシシラン (C)、あるいは加水分解性シリル化合物 (D)、(E) が結合した分岐構造を形成していても良く、また、分子内の R^7 、 R^8 、又は R^9 の一部と結合して環状構造となってもよい。

またさらに、式 (6) の n 、 t で示されるメルカプト基含有アルコキシシラン (C) 由来のユニットと加水分解性シリル化合物 (D) 及び／又は (E) 由来のユニットの比率は特に制限が無く、膜の物性を勘案して適宜決定される。しかしながら、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) 由来ユニットの比率が極端に少ない場合には伝導度が十分に確保できないため、オリゴマー全体中のメルカプト基含有アルコキシシラン (C) 由来ユニットの比率 ($n / (n + t)$) は通常 5 % 以上である。

式 (6) の全体重合度 ($n + t$) は 2 ~ 200 であることが好ましい。 n が 2 未満であると、膜状のプロトン伝導性膜を得ることが困難になり、一方、200 を超えるとオリゴマー (A) の合成が困難であり、ゲル化してしまう。より好ましい式 (6) 中の $n + t$ の数値は、3 ~ 50 である。

前述したように、式 (2) で示されるメルカプト基含有アルコキシシラン (C) のうち、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランが市販されており、このうち特に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが安価かつ大量に入手可能であり、好適に用いること

ができる。また、加水分解性シリル化合物 (D) として、汎用のテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランは同様に安価且つ大量に入手可能であり、好適に用いることができる。この両者を組み合わせた場合には、高架橋のプロトン伝導性膜を実現できるため、好適に用いることができる。

メルカプト基含有アルコキシシラン (C) として 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いた場合、式 (6) において、 R^7 、 R^8 が OCH_3 基であり、 m が 3 である化合物を得ることができる。また、加水分解性シリル化合物 (D) としてテトラメトキシシラン、又はテトラエトキシシランを用いると、式 (6) 中の R^9 が OCH_3 基又は OC_2H_5 基である化合物を得ることができる。

前述したように、式 (6) の R^7 、 R^8 、 R^9 は、 OCH_3 基又は OC_2H_5 基のままで残存しても良く、部分的に加水分解されてシラノールとなっても良く、更に、部分的に他のアルコキシシランと結合していてもよい。

前述したように、式 (6) に示したメルカプト基含有オリゴマー (A) 全体の重合度や、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) ユニットと加水分解性シリル化合物 (D) 及び／又は (E) のユニットとの比率は、GPC、あるいは核磁気共鳴スペクトルを測定することにより適宜同定することができる。

これらのメルカプト基含有オリゴマー (A) は、上述した方法や、文献に従って合成することにより、プロトン伝導性膜を形成するために望ましい構造を適宜調整することが可能であるが、一方、市販品を用いることも可能である。市販品としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとテトラエトキシシランの共重合物である X-41-1805 (商品番号) (信越化学 (株) 社製)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとメチルトリエトキシシランの共重合物である X-41-1810 (商品番号) (信越化学 (株) 社製)、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランの単独重合体である SMS-992 (商品番号) (Gelest 社製)、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランとジメトキシジメチルシランの共重合物である SMS-022, SMS-042 (商品番号) (Gelest 社製) 等が挙げられ、これらも好適に用いることができる。

さらに、メルカプト基含有オリゴマー（A）は、あらかじめ酸化して用いてもよく、この場合には、第4の工程である膜中に含まれるメルカプト基の酸化は省略することができる。

メルカプト基含有オリゴマー（A）の酸化は、後に詳述する第4の工程の各種酸化法を用いることができる。酸化の際には、メルカプト基含有オリゴマーをあらかじめ溶媒などに溶解してもよく、また、加熱をしてもよい。酸化により得られる、メルカプト基の少なくとも20 atom%以上が酸化されたスルホン酸基含有オリゴマー（S）を第一の工程において用いることができる。この場合には、前述したオリゴマーを用いることの種々の利点はそのまま活用することが可能であり、しかも膜として酸化する場合よりもスルホン酸基含有量を高めることが可能であるため、好ましく用いることができる。スルホン酸基含有オリゴマー（S）は、原料となるメルカプト基含有オリゴマー（A）中のメルカプト基の20 atom%以上が酸化されていることが好ましく、より好ましくは50 atom%以上、さらにより好ましくは80 atom%以上である。メルカプト基の酸化率が20 atom%より少ない場合には、膜中の十分な酸基を配置することができず、十分なプロトン伝導性を得ることができない。従って、できるだけ酸化効率は100 atom%に近いほうがよい。

なお、酸化効率は、酸化の結果得られたスルホン酸基含有オリゴマー（S）の核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトルなどの分光学的手法により決定することができる。

2. 1. 2 微細孔形成剤（B）の併用

前述したように、プロトン伝導成膜の製造方法としては、特に限定されないが、例えば以下の工程（1）～（4）が用いられる。

（第1の工程）

複数のメルカプト基を有し、かつ、縮合反応によりSi-O-Si結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー（A）を含む混合物を調製する工程である。

(第2の工程)

第1の工程で得られた該配合物を膜状に成形する工程である。

(第3の工程)

第2の工程で得られた該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させてゲルを得る工程である。

(第4の工程)

膜中のメルカプト基を酸化することによりスルホン酸基に変換する工程である。

ここで、第1の工程において調整するメルカプト基含有オリゴマー (A) を含む混合物中に、酸化分解性、水溶性、又は加水分解性の微細孔形成剤 (B) を混合して用いてもよい。

プロトン伝導性膜においては、物質 (水素イオンあるいはその水和体) が拡散、移動できることが必須であるため、膜の内部にイオンを輸送するイオン伝導経路 (イオンチャネル) を形成することが好ましいことは、前述した。

本発明の製造方法で製造されたプロトン伝導性膜は、このようなイオンチャネルを有している。通常、テトラエトキシシランのような無機材料を同様にして加水分解縮合し、十分な加熱 (例えば800℃) を行えば、ガラス状の緻密な架橋体が得られ、イオンチャネルに相当する微細孔は形成されない。これに対し、本発明で用いる架橋性材料は、例えばメルカプト基含有オリゴマー (A) に代表されるような有機側鎖を有する架橋性アルコキシシランである。このような有機側鎖を有する架橋性材料を架橋すると、有機側鎖が架橋を抑制するため (主として立体障害による)、十分に緻密にならず、多孔質材料となる。即ち、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法においては、イオンチャネルは必然的に生じるものである。

このようにして必然的に生じるイオンチャネルの大きさや数は、初期の組成とプロセスで適宜決定される。従って、プロトン伝導度や膜物性 (耐熱性、耐久性、強度など) を勘案した種々配合やプロセスに対して、微細孔構造も一義的に

決まる可能性が有り、膜の諸物性を満足させつつ微細孔構造を制御することには限界がある。

このような理由により、微細孔構造形成においては、膜組成、プロセスと独立した、別途制御可能な方法を有することが好ましい。

本発明においては、微細孔構造形成のために、微細孔形成剤（B）を用いることが好ましい。

本発明において、微細孔形成剤（B）は、製膜時に膜中に存在させ、架橋膜形成（即ち、第3の工程）後に膜中から抽出、あるいは酸化分解、加水分解により、膜中から除去する。この除去された部分に形成される微細孔は、イオンチャネルとして機能させることができる。

従って、微細孔形成剤（B）は、水溶性であるか、酸化分解あるいは加水分解性を有していることが好ましい。

微細孔形成剤（B）が水溶性であった場合には、膜が形成された後、水や熱水等で抽出することが可能である。

このような水溶性物質としては、十分に沸点が高く容易に揮散しないことが重要である。膜を形成（縮合反応；本発明では主として加熱プロセスとなる）する際に、揮発してしまうと、微細孔が効率的に形成できず、制御も困難となる。本発明において用いることができる微細孔形成剤（B）の沸点としては100℃以上であり、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上のものである。

水溶性有機物（水溶性物質）としては、水酸基、エーテル基、アミド基、エステル基などの極性置換基を有しているもの、カルボン酸基、スルホン酸基等の酸基又はその塩を有しているもの、アミン等の塩基基又はその塩を有しているものなどが挙げられる。

具体的には、グリセリン及びその誘導体、エチレングリコール及びその誘導体、エチレングリコール重合体（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、各種分子量のポリエチレングリコールなど）、グルコース、フルクトース、マンニット、ソルビット、スクロースなどの糖類、ペンタエリスリトールなどの多価水酸化化合物、ポリオキシアルキレン、ポリビ

ニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル酸などの水溶性樹脂、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の炭酸エステル類、ジメチルスルホキシド等のアルキル硫黄酸化物、ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸、プロピオン酸、ドデシル硫酸、ドデシルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の酸及びその塩、塩化トリメチルベンジルアンモニウムなどのアンモニウム塩類、N, N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類及びその塩類、グルタミン酸ナトリウムなどのアミノ酸類、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、その他アニオン、カチオン、ノニオン、両性の各界面活性剤などが挙げられる。

この中でも、液状の水溶性有機物であり、メルカプト基含有オリゴマー (A) に対して適度な相溶性（あるいは適当な相分離性能）を有するポリオキシアルキレンが好ましく、その中でも特にエチレングリコールの重合体が好ましく用いることができる。エチレングリコールの重合体は、2量体（ジエチレングリコール）から各種分子量のポリエチレングリコールまで幅広く市販されており、相溶性、粘度、分子サイズなど、自由に選択可能であり、好ましく用いることができる。特に本発明においては、分子量が約100のジエチレングリコールから平均分子量600のポリエチレングリコールがより好ましく用いることができ、更に、分子量が200前後のテトラエチレングリコールあるいはポリエチレングリコールが特に好ましく用いることができる。

微細孔のサイズは、微細孔形成剤 (B) とメルカプト基含有オリゴマー (A) との相溶性、微細孔形成剤 (B) と溶媒や添加剤を含めた膜形成原料系全体との相溶性バランス、及び、微細孔形成剤 (B) の分子量及び配合量により決定される。本発明の場合、(B) の平均分子量と微細孔径に相関が見られ、分子量600を超えるポリエチレングリコールを用いた場合には大きな孔径となってガスバリア性や物性が低下したり、あるいは膜中から微細孔形成剤 (B) を完全に抽出できない可能性もあり、分子量100未満であると、緻密な膜となる傾向がある。

また、水溶性の微細孔形成剤 (B) として無機塩等も用いることは可能ではあるが、一般的に無機塩は凝集力が強く、メルカプト基含有オリゴマー (A) を含

混合物に添加しても分子レベルの微細分散は困難で、大きな結晶やアモルファス固体となり、膜物理物性やガスバリア性に不利な大きな孔を形成する可能性が高い。無機塩でもメルカプト基含有オリゴマー（A）に微細分散可能であれば、使用することができる。

更に、微細孔形成剤（B）としては、酸化分解性の化合物、あるいは加水分解性の化合物も同様に用いることができる。酸化分解性の化合物としては、2重結合、エーテル結合、スルフィド結合等を有しているものであればよい。また、加水分解性の化合物としては、エステル結合、エーテル結合などを有していればよい。

これらの酸化分解性化合物、加水分解性化合物は、前述の水溶性化合物と同様に、メルカプト基含有オリゴマー（A）との相溶性、膜形成原料系全体との相溶性バランス、及び、分子量を勘案して選ぶことができる。

これらのうち、酸化分解性化合物は、膜を成形する第3の工程後、メルカプト基を酸化する第4の工程において分解することができ、分解後は微細孔形成剤（B）は分子量が小さくなり、多くの場合、水溶性になることから、容易に膜中から抽出することができ、好ましく用いることができる。

また、加水分解性の化合物は、第3の工程の後、酸、塩基等による加水分解を行い、同様に膜中から抽出することができる。

前に挙げたエチレングリコール重合体は水溶性であるが、同時に、酸化分解性、加水分解性を有しており、本発明において好ましく用いることができる。また、同様にして各種ポリオキシアルキレン共重合体等も微細孔形成剤（B）として用いることができる。

エチレングリコール重合体等の各種ポリオキシアルキレン重合体、ポリオキシアルキレン共重合体においては、末端をアルキルエーテルや各種置換基を配したものが市販されており、これらも好適に用いることが出来る。

なお、微細孔形成剤（B）の添加量は用いる（B）の種類や分子量、あるいは膜の構造に依存するために一概に言えないが、一般的にはメルカプト基含有オリゴマー（A）100重量部に対して3～150重量部添加する。3重量部未満では、微細孔形成の効果がほとんど認められず、150重量部を超えると微細孔の

空孔比率が高くなりすぎ、膜が脆くなったり、ガス透過が顕著になる可能性が高い。

このようにして得られた微細孔（イオンチャネル）の直径、数は、前述したとおり、透過型電子顕微鏡により確認することができる。

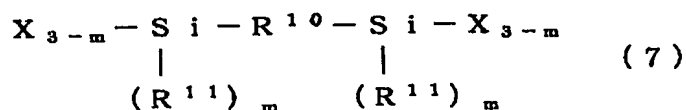
以上のように、本発明のプロトン伝導性膜は、イオンチャネル構造を設計し、その設計に応じたイオンチャネルを形成することができるため、膜の物性を確保しつつプロトン伝導度を向上させることができる。

2. 1. 3 有機無機複合架橋剤（F）

上記メルカプト基含有オリゴマー（A）は、単独であっても触媒の存在下にゾルゲル反応させ、膜状物を得ることができる。この膜を酸化し、メルカプト基が酸化によりスルホン酸となることによって得られるプロトン伝導性膜は、スルホン酸基を所望の量有しつつ、高い架橋密度を実現することが可能で、優れたプロトン伝導性能と耐熱性、耐久性、強度を示す。

メルカプト基含有オリゴマー（A）は、前述のように架橋性官能基や構造の調整により、種々の物性を実現することが可能であるが、さらに物性調整が必要な場合は、次に説明する有機無機複合架橋剤（F）を併用する。

本発明の有機無機複合架橋剤（F）は、下記の化学式（7）で示される化合物である。



（式中、XはC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、又はOHのいずれかの基であり、R¹⁰は炭素数1～30の炭素原子含有分子鎖基を表し、また、R¹¹はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、及びC₆H₅からなる群より選ばれたいずれかの基であり、mは0、1又は2のいずれかの整数である。）

ここで、式(7)中の R^{10} は、炭素数1～30の炭素原子含有分子鎖基を表すが、特に式(8)で示される直鎖状アルキレン鎖であることが好ましい。



(式中、 n は1～30の整数である。)

ここで、 R^{10} は酸、酸化にも安定であり、本発明のプロトン伝導性膜を燃料電池作動環境下においても、安定的に存在することができる。

R^{10} に極性基等が存在すると、加水分解、酸化分解の可能性があるが、また、分岐等が存在した場合には、酸化分解の危険がある。また、芳香族化合物を用いた場合には、ベンジル位での分解の可能性があるが、ケイ素と芳香環が直接結合した場合にも、酸による分解の可能性がある。ただし、これら分解の可能性がある場合であっても、燃料電池の作動条件次第では使用することは可能である。

このように、十分な安定性が期待できる有機無機複合架橋剤(F)としては、例えば、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)ノナンが該当するが、これらはGelest社より市販されている。これ以外の鎖長のもの、あるいはこれ以外の加水分解性基を有する有機無機複合架橋剤(F)も、両末端が不飽和結合となっている直鎖状炭化水素、例えば、1,3-ブタジエンや1,9-デカジエン、1,12-ドデカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,21-ドコサジエンなどと各種アルコキシシランとのヒドロシリル化反応を白金錯体触媒を用いて行うことにより、対応する架橋性化合物である化合物を得ることができる。

例えば、トリエトキシシラン($HSi(OC_2H_5)_3$)を用いた場合、原料の α , ω -ジエンの構造に対応して1,4-ビス(トリエトキシシリル)ブタン、1,10-ビス(トリエトキシシリル)デカン、1,12-ビス(トリエト

キシシリル) ドデカン、1, 14-ビス(トリエトキシシリル) テトラデカン、1, 22-ビス(トリエトキシシリル) ドコサンが容易に合成でき、さらに鎖長の長い場合にも合成は可能である。また、これらのメトキシ体、プロポキシ体なども合成は可能であり、本発明に有効に利用できる。

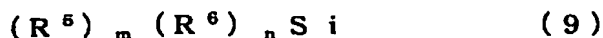
膜を柔軟化し、架橋密度を少し下げる必要がある場合には、トリエトキシシランの代わりに、比較的容易に原料が入手可能なジエトキシメチルシラン($\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、エトキシジメチルシラン($\text{HSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$)などをヒドロシリル化反応に用いることにより、例えば1, 7-オクタジエンを原料とした場合には、1, 8-ビス(ジエトキシメチルシリル) オクタン、1, 8-ビス(エトキシジメチルシリル) オクタンをそれぞれ得ることができる。これにより、メルカプト基含有オリゴマー(A)の架橋基調整のみで達成できない柔軟性も付与することが可能である。このように、式(7)において、Xが OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 R^{10} が式(8)で表される直鎖状アルキレン鎖であり、 R^{11} が CH_3 である化合物は容易に入手が可能であり、好ましく用いることができる。

なお、有機無機複合架橋体(F)は、あらかじめメルカプト基含有オリゴマー(A)中に存在していても良い。この場合には、メルカプト基含有オリゴマー(A)の合成時に有機無機複合架橋体(F)を配合しておくことにより、有機無機複合架橋体(F)のユニットを含有したメルカプト基含有オリゴマー(A)を得ることが出来る。

2. 1. 4 加水分解性シリル化合物(G)

上記有機無機複合架橋剤(F)と同様に、さらにプロトン伝導性膜の物性調整が必要な場合は、次に説明する加水分解性シリル化合物(G)を併用する。

本発明の加水分解性シリル化合物(G)は、下記の化学式(9)で示される化合物である。



(式中、 R^5 は Cl 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基であり、 R^6 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 m は 1～4 の整数、 n は 0～3 の整数である。但し、 $m+n=4$ である。)

加水分解性シリル化合物 (G) は、主として架橋度をより高くし、耐熱性と膜強度を向上させるために添加する。

加水分解性シリル化合物 (G) の具体例としては、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラアセトキシシラン等の 4 官能加水分解性シリル化合物、これに対してメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基などの炭化水素基が 1～3 置換されたものが挙げられる。

これらのうち、安価で入手が容易な、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく用いることができ、このなかでも、より強固な膜が出来、材料入手が容易なテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが特に好ましく用いることが出来る。

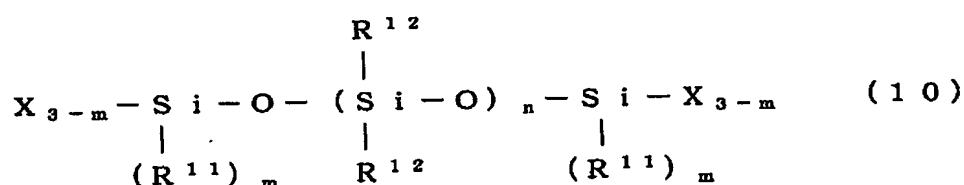
また、これと類似した役割を担う材料として、チタン、ジルコニウムを含む加水分解性化合物を用いてもよい。具体例としては、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタン n -プロポキシド、チタン i -プロポキシド、チタン n -ブトキシド、チタン i -ブトキシド、チタン t -ブトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウム n -プロポキシド、ジルコニウム i -プロポキシド、ジルコニウム n -ブトキシド、ジルコニウム i -ブトキシド、ジルコニウム t -ブトキシ

ド、及びそれらのアセチルアセトン、アセト酢酸エステル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン錯体等が挙げられる。

2. 1. 5 シロキサンオリゴマー (H)

上記有機無機複合架橋剤 (F)、あるいは加水分解性シリル化合物 (G) と同様に、さらにプロトン伝導性膜の物性調整が必要な場合は、次に説明するシロキサンオリゴマー (H) を併用する。

本発明のシロキサンオリゴマー (H) は、下記の化学式 (10) で示される化合物である。



(式中、XはC1、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基であり、R¹¹はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、及びC₆H₅からなる群より選ばれたいずれかの基であり、R¹²はC1、OH、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、OCOCH₃、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₆H₁₃、C₈H₁₇、C₁₁H₂₃、C₁₂H₂₅、C₁₆H₃₃、C₁₈H₃₇及びC₆H₅からなる群より選ばれた基である。R¹²はそれぞれ同一であっても、異なった置換基の混合体であってもよい。さらに、R¹²が部分的に-O-Si結合となった分岐構造、分子内環状構造を有していてもよい。mは0～2の整数であり、nは1～100の整数である。)

これらのシロキサンオリゴマー (H) は、加水分解性シリル化合物 (D)、(E) の重合体である。メルカプト基含有オリゴマー (A) は、メルカプト基の連続性を有しながら膜物性を調整する必要がある、メルカプト基含有アルコキシシラン (C) 由来のユニット数を極度に減少させることはプロトン伝導性にとっては必ずしも好ましくないことから、材料の設計には限界がある。他方、シロキ

サンオリゴマー (H) はその制限がないため、自由度高く膜物性を勘案した構造を設計することができる。

従って、シロキサンオリゴマー (H) の原料は加水分解性シリル化合物 (D)、(E) を用いることができ、オリゴマーの合成方法は、メルカプト基含有オリゴマー (A) と同様のものを用いることができる。

ここで、式 (10) 中の R^{11} 、 R^{12} の官能基種は用いた原料により決まるものである。ここで、 R^{12} は反応性基であっても、非反応性基であっても良く、また、これらの混合物であってもよい。例えば、オリゴマー (10) の原料として、式 (3) で示される加水分解性シリル化合物 (D) が用いられた場合は、 R^{12} はいずれも反応性基となり、式 (4) で示される加水分解性シリル化合物 (E) が用いられた場合には、 R^{12} は一方が反応性基、もう一方が非反応性基となるか、両方とも非反応性基となる。これは式 (4) 中の m 、 n のそれぞれの数値により決まる。本発明において、シロキサンオリゴマー (H) の原料としては、加水分解性シリル化合物 (D) 及び (E) は一方だけを用いても良く、両方を混合しても良く、また、式 (4) で示される加水分解性シリル化合物 (E) の複数の種類を混合して用いてもよい。これら加水分解性シリル化合物 (D)、(E) は、最終的に得られるプロトン伝導性膜の物性に大きく反映され、耐熱性、耐久性等、各種物理物性の種々の性能を調整することが可能である。

また、式 (10) 中の R^{12} が反応性基の場合、OH (シラノール) となっても良く、さらに、 R^{12} が部分的に加水分解性シリル化合物 (D)、(E) が結合した分岐構造を形成していても良く、また、分子内の X、 R^{12} の一部と結合して環状構造をとってもよい。

シロキサンオリゴマー (H) は、メルカプト基含有オリゴマー (A) の合成法と同様の方法や、文献に従って合成することにより、プロトン伝導性膜を形成するために望ましい構造を適宜調整することが可能であるが、一方、市販品を用いることも可能である。市販品としては、KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-2308 (いずれも商品番号) (信越化学 (株) 社製) 等、各種オリゴマーが市販されている。また、テトラエトキシシランの重合体であるPSI-021、PSI-023 (いずれも商品番号) (Gelst社

製) 等も入手可能である。これらは膜の架橋密度向上を行う際に有効に用いることができる。

他方、膜をより柔軟にするため、架橋度を低下させる目的で用いることもでき、例えば、両末端シラノールポリジメチルシロキサン、両末端シラノールポリジフェニルシロキサン、両末端シラノールポリジメチルシロキサンーポリジフェニルシロキサン共重合体、両末端クロルポリジメチルシロキサン、ジアセトキシメチル末端ポリジメチルシロキサン、メトキシ末端ポリジメチルシロキサン、ジメトキシメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン、トリメトキシシリル末端ポリジメチルシロキサン、メトキシメチルシロキサンージメチルシロキサン共重合体等を用いることができる。

また、末端ビニルポリジメチルシロキサン、ビニル末端ジフェニルシロキサンージメチルシロキサン共重合体、ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、ポリビニルメチルシロキサン、ビニルメチルシロキサンージメチルシロキサン共重合体、ビニルメチルシロキサンージフェニルシロキサン共重合体、ビニルメチルシロキサンートリフルオロプロピルメチルシロキサン共重合体、ポリビニルメトキシシロキサンなどのビニル基に対し、トリメトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、メトキシジメチルシラン、トリエトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシジメチルシランなどをヒドロシリル化反応により付加した化合物なども好適に用いることができる。

2. 1. 6 混合

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において、第1の工程は、メルカプト基含有オリゴマー (A) を含む混合物を調製する工程である。

今まで述べてきたように、メルカプト基含有オリゴマー (A) の官能基調整のみでも膜物性の自由度は高いが (“メルカプト基含有オリゴマー (A) を含む混合物” とは、メルカプト基含有オリゴマー (A) のみの場合も包含するものである)、さらに任意成分である有機無機複合架橋剤 (F)、加水分解性金属化合物 (G)、シロキサンオリゴマー (H)、あるいは微細孔形成剤 (B) を加えるこ

とにより、プロトン伝導性、耐熱性、耐久性、膜強度など、種々の物性を調整することが可能である。

ここで、任意成分である有機無機複合架橋剤 (F)、加水分解性金属化合物 (G)、シロキサンオリゴマー (H) を加える場合、その合計添加量は各材料の配合、プロセスにより変動するため一概に言えないが、代表的な値としては、メルカプト基含有オリゴマー (A) 100重量部に対して200重量部以下である。

これを超える配合量であると、膜中の酸基濃度が低下し、プロトン伝導性が低下するおそれがある。

また、あらかじめメルカプト基含有オリゴマー (A) を酸化したスルホン酸基含有オリゴマー (S) を用いる場合においても、スルホン酸基含有オリゴマー (S) 100重量部に対して、任意成分である有機無機複合架橋剤 (F)、加水分解性金属化合物 (G)、シロキサンオリゴマー (H) の合計添加量は、各材料の配合、プロセスにより変動するため一概に言えないが、代表的な値としては、200重量部以下である。

微細孔形成剤 (B) の添加量は、既に述べた。

これらの混合物を調製する場合には、溶媒を用いてもよい。用いる溶媒は、それぞれの材料が均一に混合可能であれば良く、特に制限はない。一般的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒などが好適に用いることができる。

溶媒の比率については特に制限はないが、通常、固形分濃度が80~10重量%程度の濃度が好ましく用いることができる。

更に、後述するが、縮合反応触媒をこの工程で同時に混合してもよい。

また、加水分解に必要な水を投入してもよい。水は、通常、加水分解性シリル基に対して等mol量加えるが、反応を加速するために多く加えても良く、また、反応を抑えポットライフを長くするために少量加えてもよい。

混合には、攪拌、振動など公知の方法を用いて良く、十分な混合が可能であれば特に限定されない。また、必要に応じて加熱や加圧、脱泡、脱気等を行ってもよい。

さらに、第1の工程において、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強材、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

2. 2 第2の工程

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において、第2の工程は、第1の工程で得た混合物を膜状に成形する工程である。

第1の工程で得られた混合物を膜状に成形するためには、キャスト、コート、注型など、公知の方法を用いることができる。膜状に成形する方法としては、均一な膜を得ることができる方法であれば特に制限はない。膜の厚みは特に制限されないが、 $10\mu\text{m}$ から 1mm の間の任意の厚みをとることができる。燃料電池用のプロトン伝導性膜は、プロトン伝導性、燃料バリア性、膜の機械的強度から膜厚は適宜決定され、通常、乾燥膜厚が $20\sim 300\mu\text{m}$ のものが好ましく用いることができるため、本発明の膜厚もこれに準じて製造する。

また、この製膜工程を行う際に、繊維、マット、フィブリルなどの支持体、補強材を添加してもよいし、また、これら支持体に含浸させてもよい。これら支持体、補強材は耐熱性と耐酸性を勘案してガラス材料、シリコーン樹脂材料、フッ素樹脂材料、環状ポリオレフィン材料、超高分子量ポリオレフィン材料等から適宜選択し、用いることができる。含浸する方法としては、ディップ法、ポッティング法、ロールプレス法、真空プレス法など、限定されることなく、公知の方法を用いることができ、また、加熱、加圧等を行ってもよい。

さらに、欠陥のない膜とするため、第2の工程のみを、あるいは第2の工程と後述する第3の工程を複数回繰り返しても良い。複数回製膜する場合には、同一の第1の工程で得られた混合物を所望の回数用いても良く、製膜のたびごとに別途第一の工程と同様にして得られた組成の異なる混合物を用いても良い。

2. 3 第3の工程

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において、第3の工程は、第2の工程で得た膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させてゲル（架橋体）を得る工程である。

2. 3. 1 触媒

本発明におけるプロトン伝導性膜は、アルコキシシリル基等の加水分解、縮合により、架橋構造を形成し、高温においても安定的にプロトン伝導性を発揮し、形状変化等も少ないことを特徴とする。このようなアルコキシシリル基等の加水分解、縮合によるSi-O-Si結合の生成はsol-gel反応としてよく知られている。

sol-gel反応においては、反応加速及び制御のために、触媒が用いられるのが普通である。触媒は、通常、酸又は塩基が用いられる。

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において用いる触媒は、酸であっても塩基であってもよい。

触媒として酸を用いる場合には、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などのブレンステッド酸を用いるのが好ましい。酸の種類、濃度等は特に限定されず、入手可能な範囲のものであればよい。この中でも塩酸は反応後、酸の残留等が比較的少なく、好適に用いることができる。塩酸を用いた場合、特に濃度等には制限はないが、通常0.01～12Nのものが用いられる。

触媒として塩基を用いる場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アミン化合物などを用いるのが好ましい。一般的に、酸を用いた場合には加水分解と縮合が競争することにより、分岐の少ない直鎖状の架橋構造となることが知られており、一方、塩基を触媒とした場合には、加水分解が一気に起こるために分岐の多い樹状構造となることが知られている。本発明においては、膜物性を勘案していずれの方法もとることが可能である。

本発明のプロトン伝導性膜は、架橋構造による高温安定性が特徴であるが、この物性を際立たせるためには、塩基触媒が好ましく用いることができる。

塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができる。更に、メルカプト基含有オリゴマー（A）との相溶性等を勘案して、有機アミン類が特に好ましく用いることができる。

有機アミン類は、特に制限無く用いることができるが、通常、沸点が50～250℃のものが好ましく用いられ、この範囲の入手容易な有機アミン類の具体例としては、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、イソブチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、ピペラジン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられ、いずれも好適に用いることができる。

更に、あらかじめ酸触媒で膜を形成し、後で塩基を加えて更に加水分解、縮合を行うなど、触媒を組み合わせる方法も有効である。

また更に、触媒として、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムフロリド、テトラエチルアンモニウムフロリド等のフッ素化合物を併用してもよい。これらは主として縮合反応を促進する働きがあり、加水分解と独立して反応を制御することができるため、好適に用いることができる。フッ素化合物としては、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムが効果が高く、好ましく用いることが出来る。

触媒の添加量は、任意に設定することが可能で、反応速度、膜原料との相溶性などを勘案して適宜決定する。

触媒を導入する工程は、第1の工程から第3の工程のいずれのタイミングでもよい。最も簡便なのは第1の工程で混合物を調製する際に導入する方法である。触媒の導入は、第1の工程において任意であり、例えば、あらかじめメルカプト基含有オリゴマー（A）に加えておいて、その後任意成分を加えていってもよい。任意成分と触媒の混合物をあらかじめ調製してから（A）を混合してもよい。また、すべての材料を混合し終わった後に導入してもよい。触媒を導入すると、架橋反応が始まるため、触媒混合後は第2の工程である製膜工程までのポットライフを勘案する必要がある。

第1の工程において触媒を添加した場合には、その後改めて触媒を添加する必要はないが、より硬化を効率的に行うために、第3の工程において、酸（例えば

塩酸)あるいは塩基(有機アミン蒸気)の雰囲気下で硬化したり、これらの水溶液等に浸した状態で硬化してもよい。

2. 3. 2 縮合反応

縮合反応は室温でも可能であるが、反応時間を短縮し、より効率的な硬化を行うためには加熱を行う方がよい。加熱は公知の方法で良く、オープンによる加熱やオートクレーブによる加圧加熱、遠赤外線加熱、電磁誘導加熱、マイクロ波加熱などが使用できる。加熱は室温から350℃までの任意の温度で行うことができ、100～300℃で行うことが好ましい。

また、加熱は室温である程度時間をかけて硬化させてから、高温に徐々に昇温するなど、急激な環境変化を避ける方法を採用してもよい。

また、加水分解に必要な水を補給するために水蒸気下で行っても良く、また、急激な膜の乾燥を防ぐため、溶媒蒸気下で行ってもよい。

さらに、硬化を効率的に行うため、減圧下で加熱しても良く、また、水との共沸を行う化合物を加えて加熱しても良い。

2. 4 第4の工程

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において、第4の工程は、第1～3の一連の工程で得た膜中のメルカプト基を酸化することによりスルホン酸基に変換する工程である。

酸化に先立ち、膜を水洗してもよい。特に、微細孔形成剤(B)として、水溶性材料を用いている場合には、微細孔形成剤(B)を水洗により抽出することができる。この場合、形成された微細孔に沿って効率的な酸化が可能であるため、好ましい。また、微細孔形成剤(B)が加水分解性材料である場合も、酸化に先立って酸、塩基等の加水分解触媒を用いて分解、さらには水洗しておいてもよい。又更に、触媒として有機アミン類を用いた場合には、酸化に先立って、塩酸、硫酸等の酸に膜を接触させ、触媒を取り除いてもよい。

洗浄する際に用いる水は、蒸留水、イオン交換水など、金属イオンを含まないものが好ましい。水洗においては、加熱しても良く、加圧や振動を与えてより水

洗を効率化してもよい。更に、膜中への浸透を促進するために、水にメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン等を加えた混合溶剤を用いてもよい。

本発明で用いるメルカプト基酸化方法としては、特に制限されないが、一般的な酸化剤を用いることができる。具体的には、例えば、新実験化学講座（丸善、第3版）第15巻、1976において述べられているように、硝酸、過酸化水素、酸素、有機過酸（過カルボン酸）、臭素水、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、過マンガン酸カリウム、クロム酸などの酸化剤を用いることができる。

この中でも過酸化水素及び有機過酸（過酢酸、過安息香酸類）が比較的取扱いが容易で酸化収率も良好であることから好適に用いる事ができる。

さらに、酸化により得られた膜中スルホン酸基のプロトン化のため、塩酸、硫酸等の強酸と接触させてもよい。この場合の酸濃度、浸せき時間、浸せき温度等のプロトン化条件は、膜中のスルホン酸基含有濃度、膜の多孔質度、酸との親和性などにより適宜決定される。代表例としては、1N硫酸中50℃1時間、膜を浸せきする方法などが挙げられる。

なお、微細孔形成剤（B）として酸化分解性材料を用いた場合、本工程において用いる酸化剤を適宜選択することにより、酸化分解性材料をメルカプト基の酸化と同時に酸化分解することができ、工程を簡略化することができる。また、微細孔形成剤（B）として水溶性材料、加水分解性材料を用いた場合においても、本工程で抽出、あるいは分解・抽出を行うことができ、工程を簡略化することが可能である。

例えば、微細孔形成剤（B）に分子量200のポリエチレングリコールを使用し、かつ酸化剤に過酢酸溶液を使用した場合には、前記第1～3の工程を経て得られたゲルを過酢酸溶液（過酸化水素30%水溶液：酢酸＝1：1.25（容積比））に浸漬し、60℃に加熱し、1時間酸化することにより、メルカプト基の酸化と同時に、微細孔形成剤（B）の分解、抽出が可能である。

また、酸化後の膜は、水洗して、膜中の酸化剤を取り除くことが好ましい。さらに、酸化後の膜を塩酸、硫酸等による酸処理を行ってもよい。酸処理により、

膜中の不純物や不要な金属イオンが洗い流されることが期待できる。酸処理の後、更に水洗を行うことが好ましい。

なお、原料としてメルカプト基含有オリゴマー（A）のかわりに、スルホン酸基含有オリゴマー（S）を用いた場合には、この第4の工程を省略することが出来る。

<実施例>

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で使用する化合物、溶媒等は、下記の合成例で製造したメルカプト基含有オリゴマーを除き、全て市販品をそのまま用い、特に記述しないものはいずれも和光純薬（株）社より入手した。また、作製されたプロトン伝導性膜の評価物性値は、それぞれ以下にまとめた評価法によるものである。

[評価法]

（1）プロトン伝導性評価

本発明の製造方法により得られたプロトン伝導性膜を電気化学セル（前述の特開2002-184427号公報中、図3に記載されたものと同一のもの）にセットし、プロトン伝導性膜と白金板とを密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置（ソーラトロン社製、1260型）を接続し、周波数0.1Hz～100kHzの領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。

なお、上記測定では、サンプルは、電氣的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気（95～100%RH）で、温度コントローラーによりセル温度を室温から160℃まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。本発明の実施例、比較例においては、代表値として、80℃、及び120℃での測定値を示した。100℃以上の測定においては、測定槽内を加圧して測定を行った。

(2) 乾燥評価

本発明の製造方法にて得られたプロトン伝導性膜を、80℃の熱水に1時間漬け、その後、サンプルを取り出し、120℃、40%RHの一定条件に運転されているオープンに2時間放置し、膜の収縮の有無、及び性状変化を評価した。

[メルカプト基含有オリゴマーの合成]

[合成例1]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (チッソ (株) 社製) 11.1 g をメタノール 6.0 g に溶解し、4 N 塩酸 1.4 g (和光純薬 (株) 社製品より調製) を加え、70℃ホットプレート上にて3時間攪拌した。得られた白濁液体を室温で静置すると、2層に分離した。上層 (溶媒、塩酸、未反応物) を取り除き、下層のオリゴマーをメタノールで2回洗浄した。8.0 g のメルカプト基含有オリゴマー (A-1) を得た。

オリゴマー (A-1) の分子量をGPC (東ソー (株) 社製、8020型) で測定したところ、重合度 7.5 であった (スチレン換算分子量 M_w = 約 2,000)。

[合成例2]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 5.9 g と、テトラメトキシシラン 4.6 g とをメタノール 3.5 g に溶解し、0.1 N 塩酸 0.9 g を添加し、室温にて3時間攪拌した。更に、フッ化カリウム 1% メタノール溶液 0.7 g を添加し、70℃ホットプレート上にて3時間攪拌した。得られた液体をそのまま減圧濃縮し、粘調な液体のメルカプト基含有オリゴマー (A-2) を得た。オリゴマー (A-2) は、重合度 19 で、 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルより換算したメルカプト基含有アルコキシシラン (C) と加水分解性シリル化合物 (D) の比率は投入モル比とほぼ同等の 1 : 1 であった。

[合成例3]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 7.9 g と、テトラメトキシシランの代わりにテトラエトキシシラン 4.2 g とを、メタノール 2.6 g に溶解

し、0.1N塩酸1.0gを用いたこと以外は、合成例2と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー(A-3)を得た。オリゴマー(A-3)は、重合度16で、(C) : (D) = 2 : 1であった。

[合成例4]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン8.8gと、テトラエトキシシラン6.3gとをメタノール3.2gに溶解して用い、0.1N塩酸を1.0gとしたこと以外は、合成例3と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー(A-4)を得た。オリゴマー(A-4)は、重合度8で、(C) : (D) = 3 : 2であった。

[合成例5]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのかわりに、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(Gelest社製)5.4gと、テトラエトキシシラン6.3gとをメタノール2.9gに溶解して用い、0.1N塩酸を0.8gとしたこと以外は、合成例3と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー(A-5)を得た。オリゴマー(A-5)は、重合度8で、(C) : (D) = 1 : 1であった。

[合成例6]

テトラメトキシシランの代わりにメチルトリエトキシシラン5.3gを用いたこと以外は、合成例5と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー(A-6)を得た。オリゴマー(A-6)は、重合度13で、(C) : 加水分解性シリル化合物(E) = 1 : 1であった。

[合成例7]

テトラメトキシシランの代わりにオクチルトリエトキシシラン(Gelest社製)8.3gを用いたこと以外は、合成例2と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー(A-7)を得た。オリゴマー(A-7)は、重合度9で、(C) : (E) = 1 : 1であった。

[合成例8]

テトラメトキシシランの代わりにジメチルジエトキシシラン4.4gを用いたこと以外は、合成例2と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー(A-8)を得

た。オリゴマー (A-8) は、重合度 18 で、(C) : (E) = 1 : 1 であった。

[合成例 9]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 8.8 g と、テトラエトキシシラン 3.1 g、メチルトリエトキシシラン 2.7 g を用いたこと以外は、合成例 4 と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー (A-9) を得た。オリゴマー (A-9) は、重合度 10 で、(C) : (D) : (E) = 3 : 1 : 1 であった。

[合成例 10]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのかわりに、メルカプトメチルトリメトキシシラン (Gelest 社製) 5.0 g と、テトラメトキシシランのかわりにテトラエトキシシラン 6.2 g とを用いたこと以外は、合成例 2 と同様にしてメルカプト基含有オリゴマー (A-10) を得た。オリゴマー (A-10) は、重合度 15 で、(C) : (D) = 1 : 1 であった。

[合成例 11]

市販品のオリゴマーである X-41-1805 (商品番号) (信越化学 (株) 社製) をそのまま用いメルカプト基含有オリゴマー (A-11) とした。オリゴマー (A-11) は、重合度は 18 で、(C) : (D) = 2 : 7 であった。

[合成例 12]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 2.0 g と、テトラエトキシシラン 10.4 g と、0.1 N 塩酸 0.9 g と、メタノール 3.8 g とを混合し、室温にて 4 時間攪拌した。更に、この溶液に、フッ化カリウム 1wt% メタノール溶液 1.2 g を加えた後、70℃ホットプレート上にて 2 時間攪拌した。得られた液体を冷却後、減圧濃縮し、エーテルに溶解してフッ化カリウムを沈殿させて取り除き、更に減圧蒸留を行って粘調な液体のメルカプト基含有オリゴマー (A-12) を得た。オリゴマー (A-12) は、重合度 6 で、²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルより換算したメルカプト基含有アルコキシシラン (C) と加水分解性シリル化合物 (D) の比率は 1 : 5 であった。

なお、得られたメルカプト基含有オリゴマー (A-1) ~ (A-12) の材

料、重合度、材料比率 $(C) / ((C) + (D) + (E))$ をまとめて表 1 に示した。

(表 1)

| | メルカプト基 含有オリゴマー (A) | メルカプト基含有 アルコキシシラン (G) | 加水分解性 シリル化合物 (D) | 加水分解性 シリル化合物 (E) | 重合度 | (C)/ ((C)+(D) +(E)) |
|-------|--------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----|---------------------------|
| 合成例1 | A-1 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | — | — | 7.5 | 1.00 |
| 合成例2 | A-2 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | テトラメトキシシラン | — | 19 | 0.50 |
| 合成例3 | A-3 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | テトラエトキシシラン | — | 16 | 0.67 |
| 合成例4 | A-4 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | テトラエトキシシラン | — | 8 | 0.60 |
| 合成例5 | A-5 | 3-メルカプトプロピル メチルジメトキシシラン | テトラエトキシシラン | — | 8 | 0.50 |
| 合成例6 | A-6 | 3-メルカプトプロピル メチルジメトキシシラン | — | メチルトリエトキシシラン | 13 | 0.50 |
| 合成例7 | A-7 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | — | オクチルトリエトキシシラン | 9 | 0.50 |
| 合成例8 | A-8 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | — | ジメチルジエトキシシラン | 18 | 0.50 |
| 合成例9 | A-9 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | テトラエトキシシラン | メチルトリエトキシシラン | 10 | 0.60 |
| 合成例10 | A-10 | メルカプトメチル トリメトキシシラン | テトラエトキシシラン | — | 15 | 0.50 |
| 合成例11 | A-11 | X-41-1805(信越化学(株)社製) | | | 18 | 0.22 |
| 合成例12 | A-12 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | テトラエトキシシラン | — | 6 | 0.17 |

[実施例 1]

(1) 第1の工程

メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 2.0 g を、テトラヒドロフラン 2 ml に溶解し、原料溶液とした。トリエチルアミン 1.0 g および水 0.2 g を別にテトラヒドロフラン 1 ml に溶解し、触媒溶液とした。この両者を併せ、60 分間攪拌した。

(2) 第2の工程

内径 8.4 cm のテフロン (登録商標) シャーレ (堀川製作所 (株) 社製) に、上記 (1) で得られた溶液をキャストし、水平台上で静置した。

(3) 第3の工程

室温 (20℃) にて、120 時間静置した後、80℃飽和水蒸気下にて12時間、更に150℃で12時間加熱し、ガラス状の透明な膜を得た。

(4) 第4の工程

上記 (3) で得られた膜を 1 N 塩酸に室温で1時間浸漬した後、80℃蒸留水に12時間浸漬した。洗浄後の膜を、酢酸 12.5 ml と 30% 過酸化水素水 10 ml の混合溶媒中に浸漬し、液温 60℃で1時間加熱した。その後、80℃蒸留水にて3時間洗浄してプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 2]

メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 1.7 g、および 1, 8-ビス (エトキシジメチルシリル) オクタン (自家合成品) 0.1 g をテトラヒドロフラン 2 ml に溶解したものを原料溶液として用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 3]

メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 1.7 g、1, 8-ビス (エトキシジメチルシリル) オクタン 0.1 g、およびテトラエチレングリコール 0.5 g をテトラヒドロフラン 2 ml に溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりにピリジン 1.0 g を用いたこと以外は実施例

1と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。なお、テトラエチレングリコールは第4の工程中、洗浄、酸化、酸化後洗浄により、膜中から抽出した。

使用した材料、触媒、膜の特徴を表2に示し、膜の評価結果を表4に示す。

[実施例4]

メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 1.7 g、1,8-ビス(エトキシジメチルシリル)オクタン0.1 g、ポリエチレングリコール#200(平均分子量200)0.5 g、およびテトラエトキシシラン0.1 gをテトラヒドロフラン2 mlに溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりにN,N-ジエチルエタノールアミン1.0 gを用いたこと以外は実施例1と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表2に示し、膜の評価結果を表4に示す。

[実施例5]

メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 1.7 g、1,8-ビス(エトキシジメチルシリル)オクタン0.1 g、ポリエチレングリコール#200(平均分子量200)0.5 g、およびメチルメトキシシロキサンオリゴマーKR-500(商品番号)(信越化学(株)社製)0.1 gを、テトラヒドロフラン2 mlに溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりにN,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン1.0 gを用いたこと以外は実施例1と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表2に示し、膜の評価結果を表4に示す。

[実施例6]

(1) 第1の工程

メルカプト基含有オリゴマー (A-1) 1.3 g、および1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン(自家合成品)0.7 gをイソプロパノール2 mlに溶解したものを原料溶液とし、触媒として1N塩酸0.3 gをイソプロパノール1 mlに溶解したものを触媒溶液とした。この両者を併せ、1分間攪拌した。

(2) 第2の工程

内径 9 c m のポリスチレンシャーレ（アズワン（株）社製）にキャストし、水平台上で静置した。

（３）第 3 の工程以降は、実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

〔実施例 7〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-1） 1. 3 g、1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン 0. 5 g、およびテトラエトキシシラン 0. 3 g をイソプロパノール 2 m l に溶解したものを原料溶液とした以外は、実施例 6 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

〔実施例 8〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-1） 1. 3 g、1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン 0. 5 g、およびポリジエトキシシロキサン（G e l e s t 社製、商品番号 P S I - 0 2 1） 0. 3 g をイソプロパノール 2 m l に溶解したものを原料溶液とした以外は、実施例 6 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

〔実施例 9〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-1） 1. 3 g、1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（G e l e s t 社製） 0. 5 g、およびポリエチレングリコール # 2 0 0 （平均分子量 2 0 0） 0. 5 g を、イソプロパノール 2 m l に溶解したものを原料溶液とした以外は、実施例 6 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

〔実施例 1 0〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-1） 1. 5 g、1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン 0. 5 g、およびポリエチレングリコール # 2 0 0 （平均分子量 2 0 0） 0. 5 g を、テトラヒドロフラン 2 m l に溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりにピリジン 1. 0 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 1 1]

メルカプト基含有オリゴマー (A-2) 1.7 g、1,8-ビス (エトキシジメチルシリル) オクタン 0.1 g、およびポリエチレングリコール #200 (平均分子量 200) 0.5 g を、テトラヒドロフラン 2 ml に溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりにピリジン 1.0 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 2 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 1 2]

メルカプト基含有オリゴマー (A-2) 1.7 g、1,8-ビス (エトキシジメチルシリル) オクタン 0.1 g、ポリエチレングリコール #200 (平均分子量 200) 0.5 g、およびテトラメトキシシラン 0.1 g を、テトラヒドロフラン 2 ml に溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりに N, N, N', N' -テトラエチルエチレンジアミン 1.0 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 1 3]

メルカプト基含有オリゴマー (A-3) 1.7 g、1,8-ビス (エトキシジメチルシリル) オクタン 0.1 g、ポリエチレングリコール #200 (平均分子量 200) 0.5 g、およびテトラエトキシシラン 0.1 g を、テトラヒドロフラン 2 ml に溶解したものを原料溶液として用い、更に、触媒としてトリエチルアミンの代わりにピリジン 1.0 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 1 4]

メルカプト基含有オリゴマー (A-3) の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー (A-4) を用いたこと以外は実施例 1 3 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 1 5]

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー（A-5）を用いたこと以外は実施例13と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

〔実施例16〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー（A-6）を用いたこと以外は実施例13と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

〔実施例17〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー（A-7）を用いたこと以外は実施例13と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

〔実施例18〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー（A-8）を用いたこと以外は実施例13と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

〔実施例19〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー（A-9）を用いたこと以外は実施例13と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

〔実施例20〕

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、メルカプト基含有オリゴマー（A-10）を用いたこと以外は実施例13と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

[実施例 2 1]

実施例 3 において、第 1 の工程で得られた混合物を、第 2 の工程において、テフロン（登録商標）シート上にキャストし、更にその上からフッ素樹脂多孔質膜（日本ミリポア（株）社製、メンブレンフィルタ J G）を設置し、更にその上にテフロン（登録商標）シートを設置し、ロールプレス法にて含浸した。含浸量は 50 g/m^2 に調整した。

以降の処理は実施例 3 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

また、得られた膜を、ガス拡散電極（E-T E K 社製、 0.5 mg 白金ロード品）で膜を挟み込み、単セル（膜面積 5.25 cm^2 、Electrochem 社製）内に設置した。このようにして作製した単セル燃料電池に対し、アノード側に水素、カソード側に酸素を導入した。水素はセルと同じ温度にした水バブラーを通し、加湿した。出力に電子負荷を接続し、 80°C にて得られた電圧-電流曲線を図 1 に示した。

[実施例 2 2]

(1) 第 1 の工程

メルカプト基含有オリゴマー（A-11） 2.0 g を、イソプロパノール 8.0 g 、酢酸 1.0 g 、および 30% 過酸化水素水 1.0 g に溶解し、室温で 2 時間、 80°C で 3 時間加熱攪拌した。得られた粘調な溶液に、そのままテトラエトキシシラン 0.6 g を加え、10 分室温で攪拌した。

(2) 第 2 の工程

内径 8.4 cm のテフロン（登録商標）シャーレ（堀川製作所（株）社製）に上記 (1) で得られた溶液をキャストし、水平台上で静置した。

(3) 第 3 の工程

室温 (20°C) にて、120 時間静置した後、 80°C 飽和水蒸気下にて 12 時間、更に 150°C で 12 時間加熱し、ガラス状の透明な膜を得た。得られた膜を 80°C 蒸留水にて 3 時間洗浄してプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 2 3]

実施例 22 において、第 1 の工程で調整する溶液に、ポリエチレングリコール # 200 (平均分子量 200) 0.5 g を加えたこと以外は実施例 22 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 24]

実施例 1 において、メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 1.7 g、テトラエトキシシラン 0.5 g、およびテトラエチレングリコール # 200 (平均分子量 200) 0.5 g をテトラヒドロフラン 2 ml に溶解したものを原料溶液として用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてプロトン伝導性膜を得た。

使用した材料、触媒、膜の特徴を表 3 に示し、膜の評価結果を表 4 に示す。

[実施例 25]

(1) 第 1 の工程

メルカプト基含有オリゴマー (A-12) 0.54 g と、テトラエトキシシラン 0.17 g と、ポリエチレングリコール (#200) 0.1 g と、水 0.21 g と、トリエチルアミン 0.53 g と、メタノール 0.3 g と、フッ化カリウム 1 wt % メタノール溶液 0.08 g と、テトラヒドロフラン 0.5 g とを、室温にて 1 分間攪拌混合した。

(2) 第 2 の工程

内径 8.4 cm のテフロン (登録商標) シャーレに上記 (1) で得られた溶液をキャストし、水平台上で静置した。

(3) 第 3 の工程

室温 (20℃) にて、200 時間静置した後、窒素置換した 150℃ オープンに入れ、20℃/時間の割合で温度を上昇させ、270℃ にて温度上昇を停止、そのまま 270℃ にて 5 時間加熱し、ガラス状の透明な膜を得た。

(4) 第 4 の工程

上記 (3) で得られた膜を 1 N 塩酸に室温で 1 時間浸漬した後、80℃ 蒸留水に 12 時間浸漬した。洗浄後の膜を、酢酸 12.5 ml と 30% 過酸化水素水 10 ml の混合溶媒中に浸漬し、液温 60℃ で 1 時間加熱した。その後、80℃ 蒸

留水にて3時間洗浄してプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

[実施例26]

(1) 第1の工程

メルカプト基含有オリゴマー (A-11) 4.37 g と、テトラエトキシシラン 0.51 g と、ポリエチレングリコール (#200) 0.14 g と、水 0.14 g と、トリエチルアミン 0.05 g と、メタノール 0.1 g とを、20分室温で攪拌した。

(2) 第2の工程

第1の工程で得られた混合物を、第2の工程において、テフロン (登録商標) シート上にキャストイングし、更にその上からフッ素樹脂多孔質膜 (日本ミリポア (株) 社製、メンブレンフィルタ JGWP14225) を設置し、更にその上にテフロン (登録商標) シートを設置し、ロールプレス法にて含浸した。含浸量は 50 g/m^2 に調整した。

(3) 第3の工程

テフロンカバーの片側を取り除き、15時間、 30°C 98%の恒温恒湿槽にて保存静置した後、20時間 130°C 飽和水蒸気下オートクレーブ中で加熱し、 140°C オープンにて乾燥し、次に 270°C オープンにて4時間加熱し、柔軟な白濁膜を得た。

(4) 第4の工程

上記(3)で得られた膜を、酢酸 12.5 ml と 30% 過酸化水素水 10 ml の混合溶媒中に浸漬し、液温 60°C で1時間加熱した。その後、 80°C 蒸留水にて1時間洗浄し、30分間室温にて減圧乾燥することによりプロトン伝導性膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

[比較例1]

メルカプト基含有オリゴマー（A-3）の代わりに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は実施例13と同様にして膜を得た。使用した材料、触媒、膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

第3の工程で得られた膜は極めて脆く、取り扱いが困難であった。更に、第4の工程により、膜は粉末状となり、伝導度等の評価は不可能であった。

[比較例2]

市販の電解質膜であるNafion112（登録商標）をそのまま使用した。膜の特徴を表3に示し、膜の評価結果を表4に示す。

(表 2)

| | メルカプト基 含有オリゴマー (A) | 微細孔形成剤 (B) | 有機無機複合 架橋剤(F) | 加水分解性 シリル化合物 (G) | シロキサン オリゴマー (H) | 触媒 | 膜特徴 |
|-------|--------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--------|
| 実施例1 | A-11 | — | — | — | — | トリエチルアミン | ガラス状透明 |
| 実施例2 | A-11 | — | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | — | — | トリエチルアミン | ガラス状透明 |
| 実施例3 | A-11 | テトラエチレングリ コール | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | — | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例4 | A-11 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ジエチルエタ ノールアミン | ガラス状透明 |
| 実施例5 | A-11 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | — | メチルメトキシ シロキサン オリゴマー | N, N, N', N'- テトラエチルエチ レンジアミン | ガラス状透明 |
| 実施例6 | A-1 | — | 1,8-ビス(ジエトキシ メチルシリル)オクタン | — | — | 塩酸 | ガラス状透明 |
| 実施例7 | A-1 | — | 1,8-ビス(ジエトキシ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | 塩酸 | ガラス状透明 |
| 実施例8 | A-1 | — | 1,8-ビス(ジエトキシ メチルシリル)オクタン | — | ポリジエトキシ シロキサン | 塩酸 | ガラス状透明 |
| 実施例9 | A-1 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(トリエトキ シシリル)オクタン | — | — | 塩酸 | ガラス状透明 |
| 実施例10 | A-1 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(ジエトキシ メチルシリル)オクタン | — | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例11 | A-2 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | — | — | ピリジン | ガラス状透明 |

(表 3)

| | メルカプト基 含有オリゴマー (A) | 微細孔形成剤 (B) | 有機無機複合 架橋剤(F) | 加水分解性 シリル化合物 (G) | シロキサン オリゴマー (H) | 触媒 | 膜特徴 |
|-------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------|
| 実施例12 | A-2 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラメトキシ シラン | — | N,N,N',N'-テトラ エチルエチレンジアミン | ガラス状透明 |
| 実施例13 | A-3 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例14 | A-4 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例15 | A-5 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例16 | A-6 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例17 | A-7 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例18 | A-8 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例19 | A-9 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例20 | A-10 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | ガラス状透明 |
| 実施例21 | A-11 | テトラエチレングリ コール | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | — | — | ピリジン | PTFE多孔質膜 に含浸 |
| 実施例22 | A-11(事前酸化) | — | — | テトラエトキシ シラン | — | 無添加(オリゴマー内 スルホン酸) | ガラス状透明 |
| 実施例23 | A-11(事前酸化) | ポリエチレングリ コール#200 | — | テトラエトキシ シラン | — | 無添加(オリゴマー内 スルホン酸) | ガラス状透明 |
| 実施例24 | A-11 | テトラエチレングリ コール | — | テトラエトキシ シラン | — | トリエチルアミン | ガラス状透明 |
| 実施例25 | A-12 | ポリエチレングリ コール#200 | — | テトラエトキシ シラン | — | トリエチルアミン+KF | ガラス状透明 |
| 実施例26 | A-11 | ポリエチレングリ コール#200 | — | テトラエトキシ シラン | — | トリエチルアミン | 白濁柔軟 |
| 比較例1 | 3-メルカプトプロピル トリメトキシシランを そのまま使用 | ポリエチレングリ コール#200 | 1,8-ビス(エトキシジ メチルシリル)オクタン | テトラエトキシ シラン | — | ピリジン | 粉末状 |
| 比較例2 | | | | | | | 柔軟膜 |

市販プロトン伝導性膜(Nafion112、DuPont社製)をそのまま使用

(表 4)

| | プロトン伝導度(S/cm) | | 120°C加熱乾燥評価 | |
|-------|----------------------|-------------------------------|-------------|-----------|
| | 80°C、95%RH | 120°C、95%RH | 乾燥収縮比(%) | 状態 |
| 実施例1 | 1.7×10^{-2} | 2.2×10^{-2} | 3.1 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例2 | 3.5×10^{-2} | 3.0×10^{-2} | 2.5 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例3 | 2.1×10^{-1} | 1.7×10^{-1} | 2.8 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例4 | 1.4×10^{-1} | 1.4×10^{-1} | 0.3 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例5 | 1.7×10^{-1} | 1.9×10^{-1} | 0.2 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例6 | 3.2×10^{-2} | 2.8×10^{-2} | 4.1 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例7 | 2.1×10^{-2} | 2.0×10^{-2} | 1.1 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例8 | 5.7×10^{-2} | 7.7×10^{-2} | 0.9 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例9 | 8.8×10^{-2} | 6.5×10^{-2} | 2.1 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例10 | 1.5×10^{-1} | 1.0×10^{-1} | 1.9 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例11 | 1.4×10^{-1} | 9.7×10^{-2} | 1.8 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例12 | 1.0×10^{-1} | 9.3×10^{-2} | 2.2 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例13 | 1.0×10^{-1} | 1.4×10^{-1} | 0.3 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例14 | 1.2×10^{-1} | 1.7×10^{-1} | 0.2 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例15 | 9.9×10^{-2} | 1.3×10^{-1} | 0.1 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例16 | 8.9×10^{-2} | 1.6×10^{-1} | 0.3 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例17 | 1.6×10^{-1} | 1.5×10^{-1} | 0.3 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例18 | 1.3×10^{-1} | 1.5×10^{-1} | 0.2 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例19 | 1.3×10^{-1} | 1.4×10^{-1} | 0.5 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例20 | 6.8×10^{-2} | 7.2×10^{-2} | 0.2 | 変化無し、若干黄変 |
| 実施例21 | 9.8×10^{-2} | 1.2×10^{-1} | 0.4 | 変化無し |
| 実施例22 | 1.5×10^{-1} | 1.7×10^{-1} | 1.7 | 変化無し、若干茶変 |
| 実施例23 | 1.9×10^{-1} | 2.1×10^{-1} | 2.1 | 変化無し、若干茶変 |
| 実施例24 | 1.4×10^{-1} | 1.4×10^{-1} | 0.4 | 変化無し |
| 実施例25 | 1.5×10^{-1} | 1.5×10^{-1} | 0.1 | 変化無し、若干茶変 |
| 実施例26 | 4.0×10^{-2} | 4.5×10^{-2} | 1.2 | 変化無し |
| 比較例1 | 測定不可能 | 測定不可能 | 測定不可能 | |
| 比較例2 | 1.1×10^{-1} | 2.0×10^{-1} 膨潤、変性 | 14.0 | しわが入る |

表 2～4 の実施例 1～26 で示したように、メルカプト基含有オリゴマー (A) (実施例 1～21、同 24～26)、あるいはそれに代えて該メルカプト基含有オリゴマー (A) 中のメルカプト基の少なくとも 20 atom% をスルホン酸に酸化させたスルホン酸基含有オリゴマー (S) (実施例 22～23、但し、第 4 の工程は省略) を用いることにより、いずれも電解質膜が得られた。比較例 1 のように、オリゴマーを経由せず同様の膜を形成する場合に対し、大きく改良されていることが明らかである。また、得られた膜は、いずれも 10^{-2} S/

c mを超える高い伝導度を示し、特に微細孔形成剤（B）を用いた場合（実施例 3～5、同 9～20、同 24、25）やスルホン酸基含有オリゴマー（S）を用いた場合（実施例 22～23）には、 10^{-1} S / c m前後の高い伝導度が実現される。

さらに、膜の耐熱性はいずれも良好であり、 120°C であっても大きな外見上の変化は見られず、また、乾燥収縮もほとんど見られない。一方、比較例 2 の N a f i o n は乾燥収縮が大きく、また、 120°C で伝導度測定を行うと、伝導度自体は非常に良好であるが、大きく膨潤し、乾燥後も膨潤状態から戻らなくなり、更に膜も脆弱化した。

さらにまた、フッ素樹脂製多孔質膜等に複合することも可能であり（実施例 21、26）、伝導度や耐熱性の大きな低下なしに柔軟な膜とすることも可能である。このフッ素樹脂多孔質膜に複合したものは発電性能も良好であった。

<産業上の利用可能性>

本発明のプロトン伝導性膜は、高い伝導性を持ち、高温寸法安定性に優れており、しかも高温でも安定的に機能するため、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を 100°C 以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することができる。

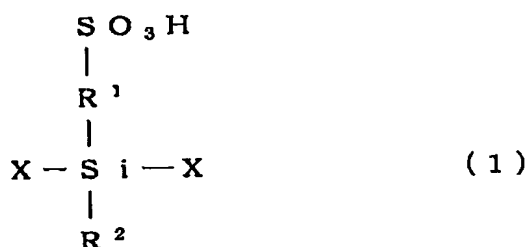
このプロトン伝導性膜を用いることで高温動作、あるいは直接燃料（例えばメタノールなど）供給に対応しうる固体高分子型燃料電池を提供することができる効果がある。

請 求 の 範 囲

1. ケイ素－酸素共有結合による架橋構造を有し、かつ、膜中に下記の式

(1) で示されるスルホン酸含有架橋構造を有したプロトン伝導性膜の製造方法において、

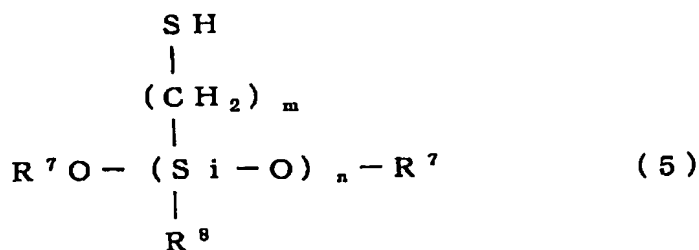
メルカプト基を有し、かつ、縮合反応により Si－O－Si 結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー (A) を含む混合物を調製する第 1 の工程、該混合物を膜状に成形する第 2 の工程、該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させて架橋ゲルを得る第 3 の工程、及び膜中のメルカプト基を酸化することによりスルホン酸基に変換する第 4 の工程、を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、Xは架橋に関与する－O－結合、又はOH基を表し、R¹は炭素数20以下のアルキレン基を表し、R²はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₆H₅、OH、又は架橋に関与する－O－結合のいずれかの基を表す。R¹、R²は異なる置換基の混合体でもよい。)

2. メルカプト基含有オリゴマー (A) が、複数のメルカプト基を有していることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

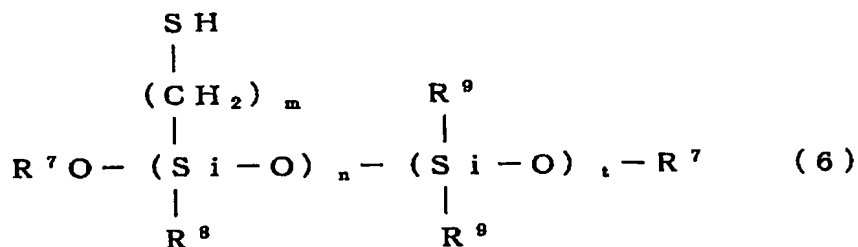
3. メルカプト基含有オリゴマー (A) は、次の式 (5) で示される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^8 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基である。 m は $1 \sim 20$ の整数、 n は $2 \sim 100$ の整数である。 R^8 は同一であっても、異なった置換基の混合物でもよい。さらに、 R^8 が部分的に $-\text{OSi}$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。)

4. 式(5)中、 R^8 が OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、又は $\text{O}-\text{Si}$ 結合のいずれかの基であり、 m が3であり、 n が $3 \sim 50$ の整数であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

5. メルカプト基含有オリゴマー(A)は、次の式(6)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



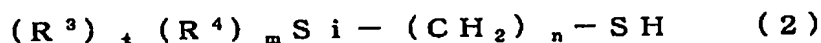
(式中、 R^7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^8 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、 R^9 は OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、

CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基である。m は 1～20 の整数、n は 1～100 の整数であり、t は 1～100 の整数である。 R^8 及び R^9 はそれぞれ同一であっても、異なった置換基の混合体であってもよい。さらに、 R^8 及び R^9 が部分的に $-\text{OSi}$ 結合となった分岐構造、あるいは環状構造物であってもよい。なお、メルカプト基を含むユニットと R^9 を含むユニットは、ブロック状に存在してもランダムに存在してもよい。)

6. 式(6)中、n が 2～100 の整数であることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

7. 式(6)中、 R^8 が OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、又は $\text{O}-\text{Si}$ 結合のいずれかの基であり、 R^9 が OH 、 OCH_3 、又は OC_2H_5 、又は $\text{O}-\text{Si}$ 結合のいずれかの基であり、m が 3 であり、n + t が 3 以上 50 以下の整数であることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

8. メルカプト基含有オリゴマー (A) は、下記の化学式(2)で表されるメルカプト基含有アルコキシシラン (C) を含む組成物を加水分解・縮合することにより生成されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^3 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 R^4 は OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、及び OC_4H_9 からなる群より選ばれた基であり、t は 0～1 の整数であり、m は 2～3 の整数であり、m + t は 3 である。また、n は 1～20 の整数である。)

9. 式(2)中、 R^4 が OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 t が0であり、 m が3であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

10. 式(2)中、 R^3 が CH_3 であり、 R^4 が OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 t が1であり、 m が2であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

11. 式(2)中、 n が3であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

12. メルカプト基含有オリゴマー(A)の原料組成物は、さらに、下記の化学式(3)で表される少なくとも1種の加水分解性シリル化合物(D)を含有することを特徴とする請求の範囲第5項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^5 は Cl 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基である。)

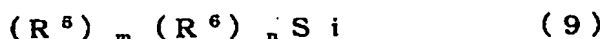
13. 式(3)中、 R^5 が OCH_3 又は OC_2H_5 のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第12項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

14. メルカプト基含有オリゴマー(A)の原料組成物は、さらに、下記の化学式(4)で表される少なくとも1種の加水分解性シリル化合物(E)を含有することを特徴とする請求の範囲第5項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 R^5 は C_1 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基であり、 R^6 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 m は 2～3 の整数、 n は 1～2 の整数である。但し、 $m+n=4$ である。)

15. 第1の工程において、さらに、下記の一般式(9)で表される少なくとも1種類の加水分解性シリル化合物(G)を配合することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

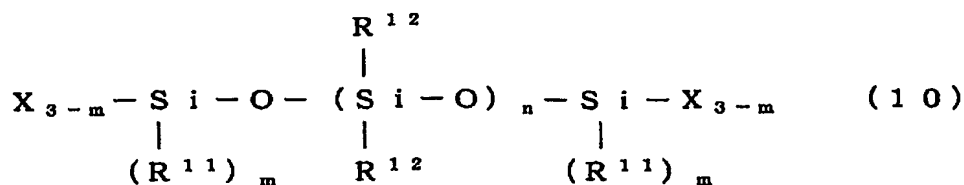


(式中、 R^5 は C_1 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、及び $OCOCH_3$ からなる群より選ばれた基であり、 R^6 は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{11}H_{23}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{16}H_{33}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、 m は 1～4 の整数、 n は 0～3 の整数である。但し、 $m+n=4$ である。)

16. 式(9)中、 R^5 は OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 R^6 は CH_3 であり、 m は 3～4 の整数、 n は 0～1 の整数であり、 $m+n=4$ であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

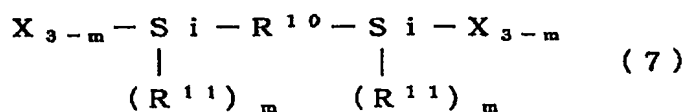
17. 式(9)中、 R^5 は OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 m は 4 であり、 n は 0 であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

18. 第1の工程において、さらに、下記の一般式(10)で表される少なくとも1種類のシロキサンオリゴマー(H)を配合することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、XはC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、OH又はOCOCH₃基のいずれかの基であり、R¹¹はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、及びC₆H₅からなる群より選ばれたいずれかの基であり、R¹²はC₁、OH、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、OCOCH₃、C₆H₅、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₆H₁₃、C₈H₁₇、C₁₁H₂₃、C₁₂H₂₅、C₁₆H₃₃、C₁₈H₃₇又はC₆H₅から選ばれた基である。R¹²はそれぞれ同一であっても、異なった置換基の混合体であってもよい。さらに、R¹²が部分的に-O-Si結合となった分岐構造、分子内環状構造を有していてもよい。mは0～2の整数であり、nは1～100の整数である。)

19. 第1の工程において、さらに、下記の一般式(7)で表される少なくとも1種類の有機無機複合架橋剤(F)を配合することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、XはC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、又はOHのいずれかの基であり、R¹⁰は炭素数1～30の炭素原子含有分子鎖基を表し、また、R¹¹はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、及びC₆H₅からなる群

より選ばれたいずれかの基であり、 m は0、1又は2のいずれかの整数である。)

20. 式(7)中、 X が OCH_3 又は OC_2H_5 であり、 R^{10} が下記の一般式(8)で表されるアルキレン鎖であり、 R^{11} が CH_3 であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 n は1～30の整数である。)

21. 有機無機複合架橋剤(F)、加水分解性金属化合物(G)及びシロキサンオリゴマー(H)からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の化合物の合計添加量は、メルカプト基含有オリゴマー(A)100重量部に対して200重量部以下であることを特徴とする請求の範囲第15項～第20項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

22. 第3の工程において、触媒は、ブレンステッド酸であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

23. 第3の工程において、触媒は、塩基触媒であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

24. 塩基触媒は、有機アミン類であることを特徴とする請求の範囲第23項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

25. 有機アミン類は、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、イソブチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピ

リジン及びピペラジンの群からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求の範囲第24項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

26. 第3の工程において、触媒として、フッ化カリウム及びフッ化アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を併用することを特徴とする請求の範囲第22項～第25項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

27. 第1の工程において、さらに、酸化分解性、水溶性又は加水分解性の微細孔形成剤(B)を配合するとともに、第3の工程を行った後に、膜状ゲルから、酸化分解、溶解又は加水分解により微細孔形成剤(B)を除去し、膜の表面及び内部に微細孔を形成する工程を付加することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

28. 微細孔形成剤(B)は、液状水溶性有機化合物であることを特徴とする請求の範囲第27項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

29. 微細孔形成剤(B)は、ポリオキシアルキレン類であることを特徴とする請求の範囲第28項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

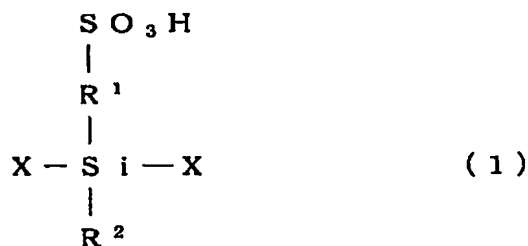
30. 微細孔形成剤(B)は、平均分子量が100～600のポリエチレングリコールであることを特徴とする請求の範囲第29項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

31. 微細孔形成剤(B)の配合量は、メルカプト基含有オリゴマー(A)100重量部に対して3～150重量部であることを特徴とする請求の範囲第27項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

32. 膜状ゲルから、酸化分解、溶解又は加水分解により微細孔形成剤（B）を除去する工程が、第4の工程と同時に行われることを特徴とする請求の範囲第27項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

33. ケイ素－酸素共有結合による架橋構造を有し、かつ、膜中に下記の式（1）で示されるスルホン酸含有架橋構造を有したプロトン伝導性膜の製造方法において、

メルカプト基を有し、かつ、縮合反応によりSi－O－Si結合形成可能な反応基を有するメルカプト基含有オリゴマー（A）を酸化することによりメルカプト基含有オリゴマー（A）中のメルカプト基の少なくとも20atom%がスルホン酸に酸化されたスルホン酸基含有オリゴマー（S）を含む混合物を調製する第1の工程、該混合物を膜状に成形する第2の工程、及び、該膜状物を触媒の存在下にて縮合反応させて架橋ゲルを得る第3の工程、を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。



（式中、Xは架橋に関与する－O－結合、又はOH基を表し、R¹は炭素数20以下のアルキレン基を表し、R²はCH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₆H₅、OH、又は架橋に関与する－O－結合のいずれかの基を表す。R¹、R²は異なる置換基の混合体でもよい。）

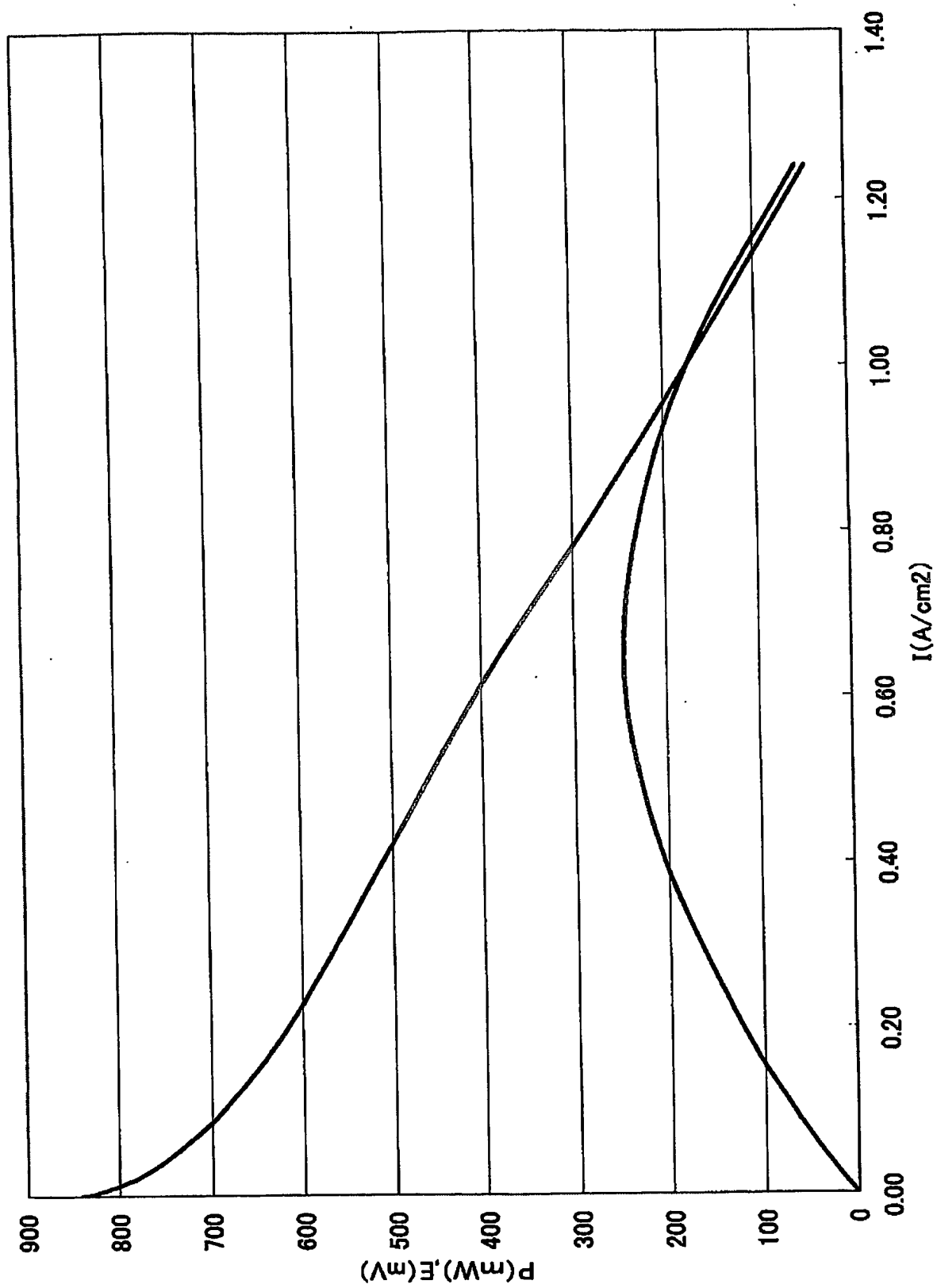
34. 有機無機複合架橋剤（F）、加水分解性金属化合物（G）及びシロキサンオリゴマー（H）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の合計添加量は、スルホン酸基含有オリゴマー（S）100重量部に対して200重量部以

下であることを特徴とする請求の範囲第 3 3 項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

3 5. 請求の範囲第 1 項～第 3 4 項のいずれかに記載の製造方法により得られるプロトン伝導性膜。

3 6. 請求の範囲第 3 5 項に記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B13/00, 1/06, H01M8/02, C08G77/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B1/00-1/24, 13/00, H01M8/02, C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2002-184427 A (Japan Science and Technology Corp.), 28 June, 2002 (28.06.02), (Family: none) | 1-36 |
| P, A | JP 2003-331644 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 November, 2003 (21.11.03), (Family: none) | 1-36 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2004 (23.04.04)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B13/00, 1/06, H01M8/02, C08G77/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/00-1/24, 13/00, H01M8/02, C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2002-184427 A(科学技術振興事業団), 2002. 06. 28 (ファミリーなし) | 1-36 |
| P, A | JP 2003-331644 A(積水化学工業株式会社), 2003. 11. 21 (ファミリーなし) | 1-36 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9 5 4 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477